

THESE

présentée à
L'UNIVERSITE I DE NANCY
pour obtenir le grade de
DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES
PAR

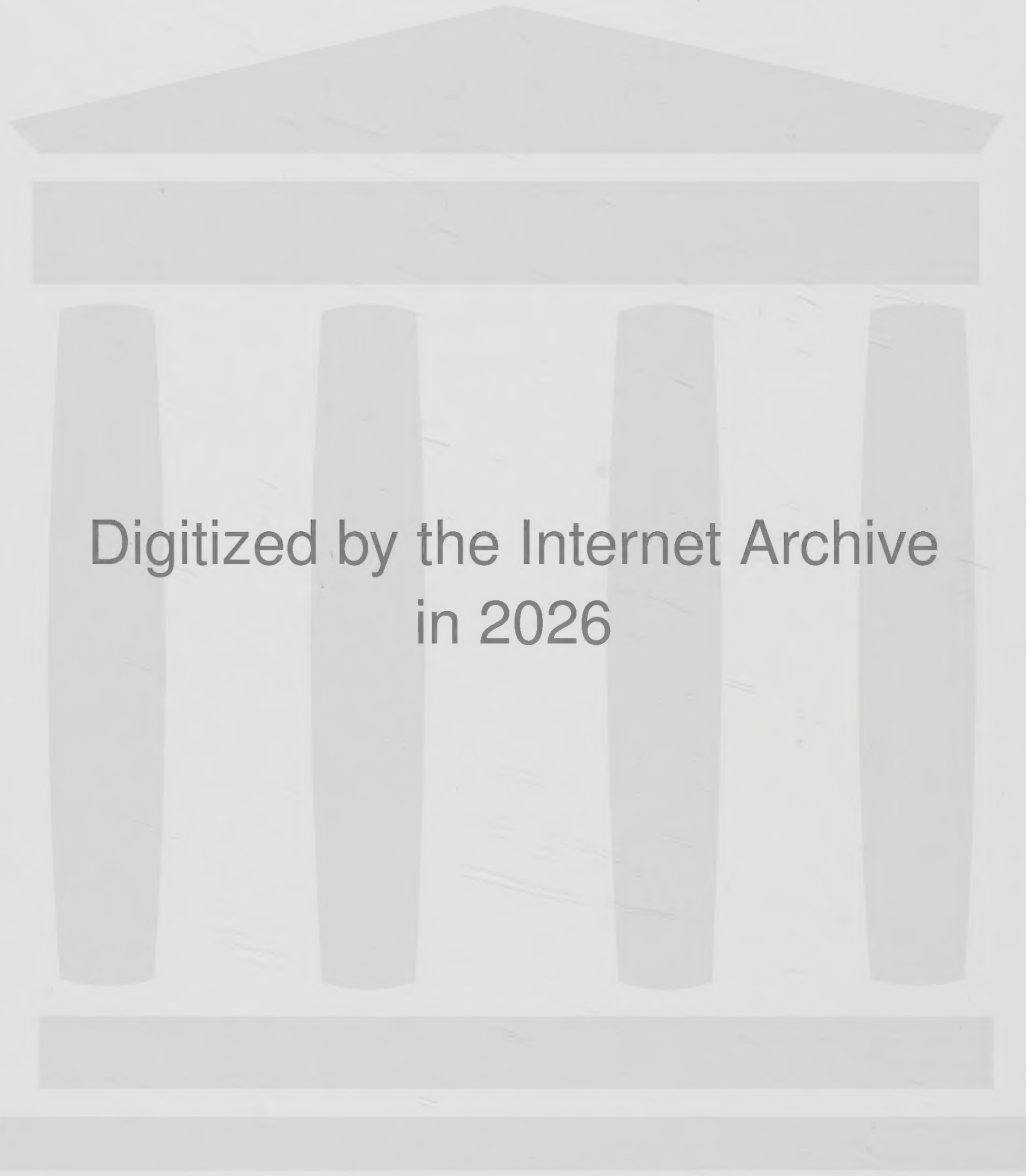
Paul DUPUIS
Ingénieur des Industries Chimiques

**ETUDE DE SELS D'AMMONIUM QUATERNAIRES
D'ANIONS-RADICAUX STABLES DERIVANT DU
TETRACYANOQUINODIMETHANE ET DE COMPOSES ANALOGUES
(Synthèse, propriétés électriques et magnétiques)**

SOUTENUE PUBLIQUEMENT LE 28 MAI 1971, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

Membres du Jury :

Président : Mr. J. BARRIOL
Examineurs : MM. X. DUVAL
J. NEEL
A. PACAULT



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551918_0012

THESE

présentée à
L'UNIVERSITE I DE NANCY
pour obtenir le grade de
DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES
PAR

Paul DUPUIS
Ingénieur des Industries Chimiques

**ETUDE DE SELS D'AMMONIUM QUATERNAIRES
D'ANIONS-RADICAUX STABLES DERIVANT DU
TETRACYANOQUINODIMETHANE ET DE COMPOSES ANALOGUES
(Synthèse, propriétés électriques et magnétiques)**

SOUTENUE PUBLIQUEMENT LE 28 MAI 1971, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

Membres du Jury :

Président : Mr . J . BARRIOL
Examineurs : MM. X. DUVAL
J. NEEL
A. PACAULT

1771

UNIVERSITY OF LEIDEN
LIBRARY

1771

UNIVERSITY OF LEIDEN

UNIVERSITY OF LEIDEN
LIBRARY
1771



UNIVERSITY OF LEIDEN

UNIVERSITY OF LEIDEN
LIBRARY

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy, Équipe de Recherche associée au Centre National de la Recherche Scientifique N° 23.

Que Monsieur le Professeur J. NEEL, Directeur de ce service, soit assuré de ma profonde reconnaissance.

Les recherches faisant l'objet de ce mémoire ont été conduites dans le cadre d'une Action Concertée entreprise à l'initiative du Comité de Chimie Macromoléculaire de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique ; je tiens à remercier cet organisme pour son aide matérielle et les nombreux contacts qu'il nous a permis d'établir avec d'autres laboratoires.

C'est ainsi que Monsieur le Professeur A. PACAULT, Directeur du Centre de Recherches Paul Pascal à Talence, m'a accueilli à plusieurs reprises dans son service. Je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude et je suis très honoré de sa présence dans mon Jury.

Des relations très fructueuses ont également été entretenues avec le Laboratoire d'Energétique Electrochimique de l'Ecole de Physique et Chimie de la Ville de Paris. Il m'est agréable d'exprimer ici mes vifs remerciements à Monsieur le Professeur R. BUVET ainsi qu'à Monsieur J. PERICHON, Maître-Assistant, qui s'est chargé des études électrochimiques dont les résultats sont rapportés dans ce mémoire.

Que Monsieur le Professeur J. BARRIOL qui a accepté la présidence de mon Jury soit assuré de ma respectueuse gratitude.

Je remercie également Monsieur le Professeur X. DUVAL qui me fait l'honneur d'examiner ce travail.

Je désire témoigner de ma très vive reconnaissance à Monsieur P. LOCHON, Maître de Conférences à l'E.N.S.I.C. pour l'aide qu'il m'a apportée dans le domaine des synthèses organiques et à Monsieur S. FLANDROIS, Chargé de Recherches, qui m'a guidé dans le domaine des études magnétiques.

J'associe à ces remerciements l'ensemble de mes collègues du Laboratoire, en particulier Monsieur M. HEIDER, Attaché de Recherches, dont l'aide me fut précieuse dans le domaine des mesures de conductivité.

.../...

Je ne saurais oublier le personnel technique de l'E.N.
S.I.C. dont le concours me fut indispensable. Je citerai
Monsieur LITAIZE, Chef d'atelier, Monsieur G. DELAVEAU et
Madame Th. GEOFFROY avec une mention particulière pour Madame
F. HOFFNUNG à qui je dois la réalisation matérielle de ce
manuscrit.

ÉTUDE DE SELS D'AMMONIUM QUATERNAIRES D'ANIONS-
RADICAUX STABLES DERIVANT DU TETRACYANOQUINODI-
METHANE ET DE COMPOSES ANALOGUES.

(Synthèse, propriétés électriques et magnétiques)

SOMMAIRE

...../.....

III-Anions radicaux stables dans la famille du dibenzopentalène.....	32
1°) Synthèse du bidicyanométhylène-5,10 dihydro-5,10 indéno 2,1a indène (C)	
2°) Réduction de C	
3°) Composés salins solides obtenus à partir de C	
IV-Conclusion.....	38
- <u>CHAPITRE III</u> - Etude des propriétés électriques+.....	40 à 70
I-Introduction.....	40
II-Elaboration des échantillons.....	42
1°) Monocristaux	
a-Généralités	
b-Sélection des composés	
c-Croissance des cristaux	
d-Résultats obtenus.	
2°) Eprouvettes comprimées.	
III-Dispositifs de mesure.....	47
1°) Cellule à contacts de mercure (disques comprimés)	
2°) Cellule à quatre électrodes (barreaux comprimés)	
3°) Cas des monocristaux. Mesure de l'effet Seebeck.	
IV-Résultats expérimentaux.....	51
1°) Sels simples de T.C.N.Q.	
2°) Sels complexes de T.C.N.Q.	
a-Résultats obtenus sur monocristaux	
b-Résultats obtenus sur poudres comprimées	
3°) Associations salines dérivant des dicyanométhylène-9 polynitrofluorènes (composés A et B)	
4°) Associations salines dérivant de C.	
V-Discussion.....	64
1°) Les données structurales.	
2°) Influence de la stoechiométrie des composés.	
3°) Influence de la structure chimique des cations.	
- <u>CHAPITRE IV</u> - Etude des propriétés magnétiques.....	71 à 89.
I-Introduction.....	71
II-Aperçus théoriques.....	72
1°) Modèle d'excitations localisées singulet-triplet	
2°) Modèle d'Ising.	
3°) Chaînes alternées	
III-Techniques expérimentales.....	76
IV-Evaluation du diamagnétisme.....	77
1°) Accepteurs.	
2°) Iodures d'ammonium quaternaires.	
V-Variations thermiques du paramagnétisme au-dessus de 77K.....	80
1°) Paramagnétisme croissant avec la température	
a-Sels simples de T.C.N.Q.	
b-Sels complexes de T.C.N.Q.	
c-Sels simples de B.	

- 2°) Paramagnétisme dépendant peu de la température.
- 3°) Autres variations
- 4°) Transformations thermiques.
- 5°) Influence des conditions de préparation et de cristallisation des composés.

VI-Discussion-Relation avec les propriétés électriques..... 85

- 1°) Composés dont le paramagnétisme est dû à un état triplet.
- 2°) Composés dont le paramagnétisme dépend peu de la température.
- 3°) Autres composés.

CONCLUSION..... 90 à 93.

ANNEXE: Partie expérimentale se rapportant aux
Chapitres I et II..... 94 à 103.

BIBLIOGRAPHIE.-

INTRODUCTION

Depuis un peu plus d'une dizaine d'années, l'étude de la conductivité électrique des composés organiques a suscité un intérêt considérable ; l'ensemble des travaux effectués a donné lieu à de nombreuses mises au point (¹, ¹ bis).

Les domaines ayant fait l'objet des investigations les plus importantes sont les suivants :

1/ Cristaux moléculaires de corps purs (cristaux homomoléculaires)

Les composés les plus étudiés sont les hydrocarbures aromatiques tels que l'anthracène. Ils sont très peu conducteurs, mais présentent l'avantage de pouvoir être obtenus à un haut degré de pureté et à l'état monocristallin. C'est pourquoi les physiciens se sont particulièrement intéressés à ce genre de composés ; ils ont analysé les phénomènes observés en ayant recours aux concepts et aux modèles utilisés dans les théories des semi-conducteurs classiques.

2/ Colorants

Il s'agit de substances de structure chimique plus complexes que les précédentes et le plus souvent non disponibles à l'état de monocristal ; néanmoins ces composés sont très étudiés surtout dans le domaine de la photoconductivité en liaison avec leurs propriétés optiques.

3/ Complexes à transfert de charge

Ils peuvent être décrits par le transfert partiel d'un électron d'une molécule D dite donneur à une autre molécule A dite accepteur. Un complexe à transfert de charge peut, selon MULLIKEN être considéré comme un hybride de résonance entre deux formes limites ;



.../...

De nombreuses études de conductivité électrique ont été effectuées sur des composés de ce type et c'est parmi eux que sont apparues pour la première fois des substances organiques dont la résistivité s'abaissait à des valeurs proches de 1 ohm centimètre, d'où le grand intérêt qui s'est manifesté pour ces composés; cependant l'interprétation des phénomènes observés n'est pas aussi avancée que dans le cas des cristaux moléculaires.

4/ Substances macromoléculaires.

Parmi les nombreux travaux effectués, il faut citer les recherches sur les polymères à longue chaîne conjuguée, les complexes à transfert de charge dans lesquels le donneur ou l'accepteur est une macromolécule, les polychélates. Les résultats obtenus sont extrêmement variables: s'ils sont plutôt décevants dans le cas des polymères conjugués; il n'en est pas de même pour certains complexes à transfert de charge ou pour des matériaux tels que les polyanilines. Les structures très complexes de ces composés empêchent de leur appliquer les théories des semi-conducteurs minéraux classiques.

5/ Radicaux libres stables.

Ils forment une classe à part à cause de la présence d'électrons non appariés; le nombre d'études sur ces composés est très limité et leurs conductivités sont souvent médiocres.

En 1960, un groupe de chercheurs de la Société DUPONT DE NEMOURS décrit la synthèse et les propriétés électriques de dérivés du tétracyanoquinodiméthane (T.C.N.Q.) ^(2,3,4) qui se rattachent à la fois aux complexes par transfert de charge et aux radicaux libres puisqu'il s'agit d'associations du type M^+TCNQ^- ou $M^+TCNQ^{\cdot-}(TCNQ)_n$ où le symbole $TCNQ^{\cdot-}$ représente l'anion radical résultant de la réduction de TCNQ et M^+ un cation monovalent minéral ou organique. Certaines espèces du type $M^+TCNQ^{\cdot-}$ TCNQ dans lesquelles M^+ est un cation dérivé de la quinoxaline possèdent les conductivités les plus élevées jamais observées dans les substances organiques.

Par ailleurs, un théoricien ⁽⁵⁾ a récemment émis l'hypothèse que l'on pourrait observer une supraconductivité à température

.../...

ambiante dans une structure organique convenable constituée d'une longue chaîne conjuguée sur laquelle seraient greffées des molécules très polarisables. Les idées ont donc considérablement évolué depuis l'époque, pas très lointaine, où les substances organiques dans leur ensemble étaient considérées comme des isolants.

Lorsque nous avons entrepris ce travail, nous cherchions un domaine d'investigation dans lequel on ait le maximum de chances de rencontrer des conductivités élevées, mais nous avons pensé, en outre, qu'il était bon de respecter certaines conditions afin de faciliter l'interprétation des résultats:

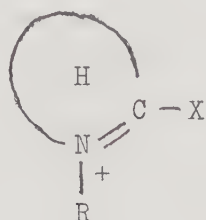
- 1) travailler sur des espèces de composition chimique bien définie et dont la synthèse puisse être effectuée de façon reproductible.
- 2) les matériaux doivent être facilement purifiables au moins par recristallisation dans des solvants aisés à éliminer; une fois isolés à l'état solide, ils ne doivent pas subir d'évolution sensible au cours du temps dans l'atmosphère ambiante; ils doivent être faciles à caractériser et à identifier.
- 3) enfin, il est hautement souhaitable de pouvoir disposer de monocristaux suffisamment développés pour les besoins des études électriques et radiocristallographiques.

Ces différentes conditions éliminaient les substances macromoléculaires; d'autre part, les complexes à transfert de charge bons conducteurs décrits dans la littérature sont généralement peu stables en solution ce qui rend leur recristallisation aléatoire ou impossible et ils présentent souvent, même à l'état solide, une évolution sensible au cours du temps à l'atmosphère ambiante. Par contre, les dérivés du T.C.N.Q. cités antérieurement semblent satisfaire aux différentes exigences que nous nous sommes fixées. Ce sont en effet des substances de stoechiométrie diverses mais bien définies, purifiables par recristallisation dans différents solvants et dans lesquelles il est possible de faire varier la nature du contre-ion M^+ qui peut être:

- 1) un cation minéral,

.../...

- 2) un cation ammonium, phosphonium ou arsonium de structure tétragonale ${}^+NR_4$ où R symbolise un groupe hydrocarboné.
- 3) un cation ammonium quaternaire dans lequel l'azote est engagé dans une structure hétérocyclique: on a alors un édifice plan, beaucoup plus polarisable que les précédents et dans lequel on peut faire varier la nature de l'hétérocycle H, ses dimensions, les substituants latéraux X, ainsi que ceux de l'azote quaternaire R



Nous sommes donc en présence d'une famille de composés dont le nombre est théoriquement illimité et dont les conductivités s'étendent dans un large domaine (de moins de 10^{-10} mho/cm à 1 mho/cm environ); ils nous ont semblé bien adaptés pour une étude des propriétés électriques des milieux organiques.

Nous nous sommes intéressé aux espèces dans lesquelles le contre-ion est un ammonium quaternaire, et tenant compte du fait que les conductivités élevées semblaient associées à la présence de cations polarisables, nos efforts ont particulièrement porté sur les dérivés de bases aromatiques hétérocycliques; nous avons ainsi synthétisé un grand nombre d'associations salines nouvelles à partir du radical anion $TCNQ^-$; nous avons été amené, afin d'interpréter certaines anomalies observées lors des préparations, à entreprendre une étude des propriétés électrochimiques de $TCNQ$ en solution.

Nous avons cherché à généraliser à d'autres composés les méthodes de formation d'anions radicaux par réduction chimique mises en oeuvre sur $TCNQ$. Cela nous a amené à reproduire un certain nombre de synthèses de corps très réductibles, déjà décrits pour leurs propriétés acceptrices d'électrons, et à isoler un grand nombre d'associations salines analogues à celles obtenues avec le $TCNQ$.

Nous avons étudié les conductivités électriques des différents complexes que nous avons pu obtenir à l'état solide. Comme il est toujours préférable d'opérer sur un monocristal, nous avons cherché systématiquement à faire croître les cristaux obtenus lors des préparations de façon à les rendre utilisables pour les mesures électriques ce qui a été possible dans deux cas seulement; ces espèces cristallines qui possèdent une faible symétrie (mailles tricliniques) présentent une anisotropie élevée de conductivité.

Dans la majorité des cas, nous avons donc été contraint de travailler sur des échantillons pulvérulents comprimés; il a été possible, dans des conditions expérimentales bien définies d'obtenir des résultats reproductibles. Ainsi on peut établir des corrélations entre les propriétés électriques et la structure chimique des composés, mais celles-ci restent très approximatives si on ne connaît pas les structures cristallines.

La conductivité électrique représente un phénomène global dont l'interprétation exige la connaissance de données supplémentaires. Nous avons étudié les effets thermoélectriques au voisinage de la température ambiante et une expérience d'effet Hall a été effectuée sur un monocristal.

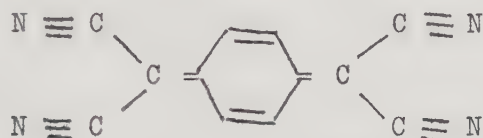
Les matériaux dont nous avons mesuré les propriétés électriques possèdent des électrons non appariés; l'étude du paramagnétisme qui en résulte présente un grand intérêt puisque la loi classique de CURIE-WEISS, le plus souvent rencontrée dans les substances organiques possédant des électrons célibataires, n'est pas suivie dans cette famille de composés. Nous avons étudié le comportement magnétique d'un grand nombre d'espèces, par la méthode statique jusqu'à la température de l'azote liquide et quelques mesures par résonance paramagnétique à la température de l'hélium liquide ont pu être effectuées. Nous avons essayé d'interpréter le paramagnétisme par superposition de différentes contributions et tenté dans cette hypothèse, une corrélation avec les propriétés électriques.

CHAPITRE I

PREPARATION ET ETUDE DES ASSOCIATIONS SALINES OBTENUES A PARTIR DU TETRACYANOQUINODIMETHANE.

I - INTRODUCTION -

Le tétracyanoquinodiméthane (désigné par T.C.N.Q. dans toute la suite) a été synthétisé pour la première fois par D.S.ACKER⁽²⁾. Sa formule développée s'écrit:



Cependant le noyau présente un caractère aromatique assez marqué mis en évidence par des études de résonance magnétique nucléaire ⁽⁶⁾ ainsi que par les mesures de susceptibilité magnétique que nous avons effectuées (voir chapitre IV).

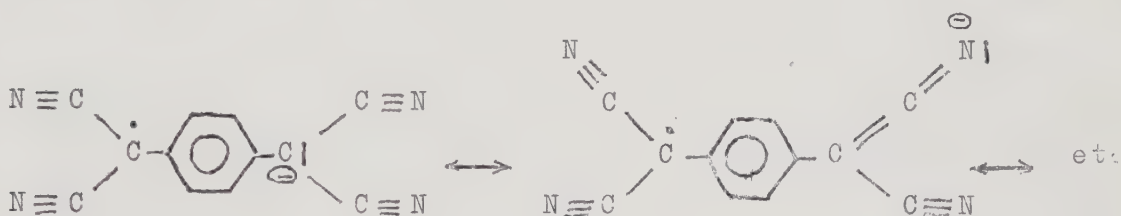
Par suite de l'effet mésomère négatif très important des groupes nitriles, le noyau se trouve fortement appauvri en électrons et ce réactif se caractérise d'abord par des propriétés d'accepteur ou, en d'autres termes, par une "acidité π " : ainsi, il forme des complexes à transfert de charge avec les hydrocarbures aromatiques, les amines, les polyphénols⁽³⁾; avec certains donneurs tels que la paraphénylènediamine et ses dérivés N-méthylés, les complexes obtenus ⁽⁷⁾ présentent des structures dans lesquelles les formes ioniques, impliquant la présence d'un anion radical, sont prépondérantes. Bien qu'il soit un accepteur légèrement moins fort

que le tétracyanoéthylène, le TCNQ donne donc beaucoup plus facilement naissance à un anion radical. Cela se produit en particulier en présence de réducteurs chimiques tels que les métaux, les anions ferrocyanure et iodure . Ces derniers sont particulièrement intéressants car de nombreux iodures tant minéraux qu'organiques sont solubles dans l'acétonitrile, solvant capable également de dissoudre le TCNQ.

La réduction peut se schématiser ainsi:



Il semble que l'aptitude particulière du TCNQ à donner un anion radical soit due à la stabilisation de ce dernier par résonance. On peut en effet écrire de nombreuses formes mésomères dans lesquelles le noyau a une structure aromatique:



Dans ces formes la charge négative est portée par des atomes extérieurs au cycle benzénique: on peut donc considérer qu'elle est localisée aux deux extrémités de $\text{TCNQ}^{\cdot-}$.



La transformation observée expérimentalement lors de la réduction n'est pas aussi simple que le schéma écrit plus haut par suite de l'existence d'électrovalences fractionnaires comme l'ion I_3^- et de l'espèce complexe TCNQ , $\text{TCNQ}^{\cdot-}$.

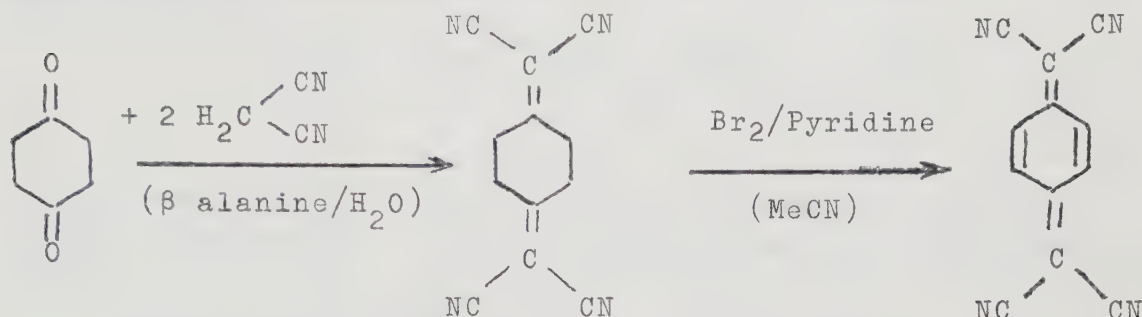
Lorsque le cation associé à I^- est un ammonium quaternaire N^+ il existe deux types d'associations salines: $\text{N}^+ \cdots \text{TCNQ}^{\cdot-}$ et $\text{N}^+ \cdots \text{TCNQ}^-$, TCNQ désignées respectivement par les noms de "sels simples" (stoechiométrie 1:1) et "sels complexes" (stoechiométrie 1:2). Ces différents composés

.../...

peuvent être généralement isolés à l'état cristallisé et l'espèce que l'on obtient dépend des conditions dans lesquelles on opère.

II - SYNTHESE DE T.C.N.Q.

Elle est effectuée selon le procédé de D.S.ACKER ⁽²⁾ à partir de la cyclohexanedione-1,4, selon le schéma:

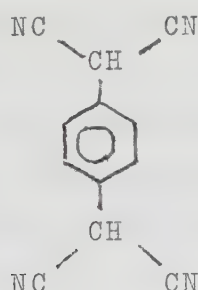


Les deux étapes se font avec d'excellents rendements, le produit obtenu peut être purifié par sublimation ou recristallisation; cette dernière technique est plus facile à mettre en oeuvre sur des quantités importantes, mais le solvant utilisé (acétonitrile) doit être soigneusement purifié auparavant. TCNQ se présente sous forme de plaquettes jaune orangé. Il fond à 296°C .

III - REDUCTION DE T.C.N.Q.-PREPARATION DES SELS COMPLEXES

1°- Réduction de T.C.N.Q. (Méthode A)

TCNQ peut être transformé en para-bi(dicyanométhyl)benzène que nous noterons H_2TCNQ (P.F. 246°C) par réduction en milieu acide; à cette fin, on peut utiliser l'acide iodhydrique ou une solution acétique d'acide thioglycolique ⁽²⁾.



H_2TCNQ
para-bi(dicyanométhyl)benzène

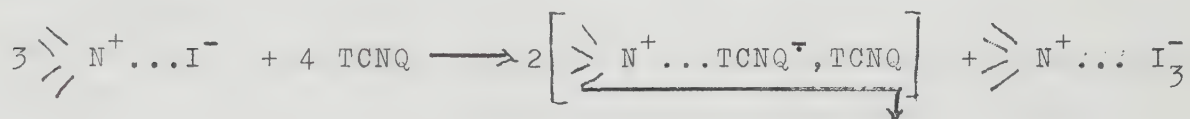
Une réduction partielle à l'état d'anion radical TCNQ^- est observée lorsqu'on opère en milieu neutre ou faiblement acide en utilisant comme agent réducteur un iodure minéral ou un iodure d'ammonium quaternaire organique en solution dans l'acétonitrile ou dans un mélange acétonitrile-tétrahydrofuranne.

Le milieu est alors le siège des réactions d'oxydo-réduction suivantes:



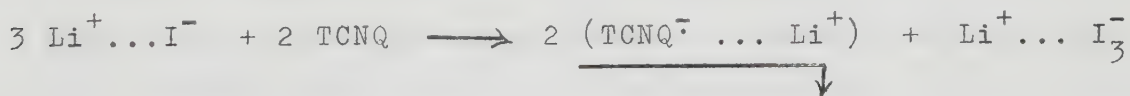
Il se trouve que la présence simultanée dans la solution des espèces TCNQ , TCNQ^- et du cation ammonium N^+ entraîne presque toujours la séparation par cristallisation de l'espèce sel complexe $\text{N}^+ \dots \text{TCNQ}^-$, TCNQ , cette association étant peu soluble.

La stoechiométrie globale de la réduction peut donc s'écrire:



Cette dernière réaction permet, en général, d'obtenir les associations de stoechiométrie 1:2 correspondant aux cations organiques et nous la désignerons sous le nom de Méthode A.

Il convient de remarquer que si la réduction est effectuée par un iodure minéral, on n'observe généralement pas la formation d'un sel complexe; le solide obtenu est alors le sel simple selon la réaction:



La même tendance se retrouve avec certains cations organiques de relativement petites dimensions, tels que ceux dérivant de la pyridine ou de l'imidazole où l'on peut alors obtenir soit le sel simple, soit des produits contenant du TCNQ libre selon les proportions de départ utilisées.

2°- Caractérisation des produits obtenus.

L'analyse élémentaire a été effectuée sur la plupart des complexes isolés; cependant ces données n'ont pas été reportées ici, elles figurent dans les références ⁽⁸⁾ et ⁽¹⁰⁾. Il existe, en effet un procédé plus rapide et plus sûr pour caractériser les sels de TCNQ: les spectres électroniques de ces espèces, en solution dans l'acétonitrile sont constitués par la somme des bandes d'absorption dues à TCNQ neutre, au radical-anion et au cation M^+ ; autrement dit, il n'existe pas en solution d'association entre ces différentes particules.

Le rapport $r = \frac{d_{400}}{d_{842}}$ permet donc de chiffrer la quantité de TCNQ libre présent.

- d_{400} est la densité optique à 400 mμ correspondant au maximum d'absorption de plus grande longueur d'onde de TCNQ.
- d_{842} est la densité optique à 842 mμ : bande d'absorption principale de $TCNQ^-$ (fig.1).

Les sels complexes présentent des valeurs de r comprises entre 1,7 et 2,0; la dispersion obtenue montre que tous les composés n'obéissent pas rigoureusement à une stoechiométrie 1:2, du type $\geq N^+ \dots TCNQ^-, TCNQ$, certains d'entre eux renferment un peu moins de TCNQ libre que ne le voudrait cette formule. On trouve en outre quelques associations pour lesquelles r est voisin de 1,25: il semble qu'il s'agisse d'une classe de composés contenant deux fois plus de $TCNQ^-$ que de TCNQ.

soit $(\geq N^+ \dots TCNQ^-)_2 TCNQ$

Ce type d'association que nous avons rencontré avec des cations organiques est à rapprocher du complexe métallique $(Cs^+)_2 (TCNQ^-)_2 TCNQ$ décrit par d'autres auteurs ⁽³⁾ qui est le seul exemple connu d'un dérivé métallique contenant du TCNQ libre.

Tous les composés obtenus peuvent également être caractérisés par leur coefficient d'extinction moléculaire à 842 mμ (ϵ_{842}), cette valeur, ramenée à 1 $TCNQ^-$ est voisine de 47 000.

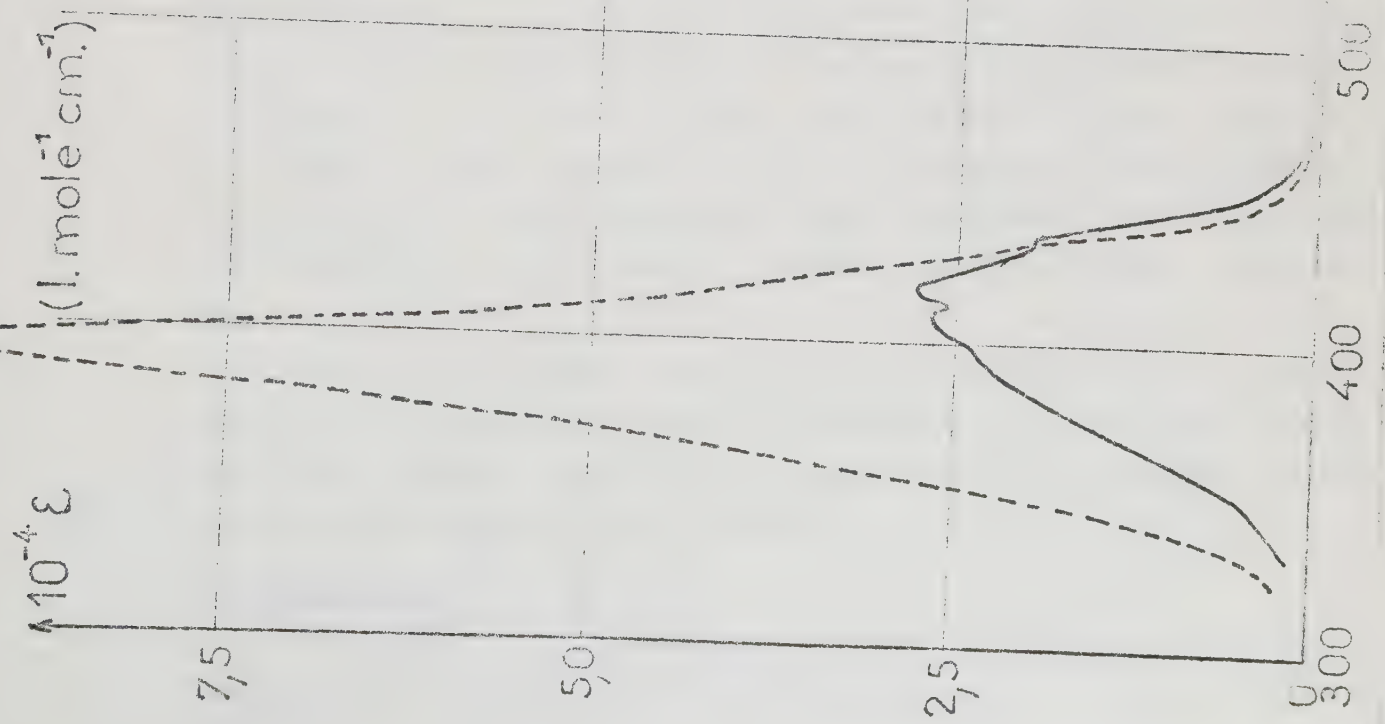


Fig.1- Spectre d'absorption dans le visible des sels de TCNQ
 ——— p^+TCNQ^-
 - - - - $p^+TCNQ^{\cdot-}$, TCNQ
 solvant: acétonitrile.

L'ensemble des espèces complexes isolées a été rassemblé dans les tableaux 1, 2 et 3 : la plupart de ces composés sont décrits pour la première fois, en particulier tous ceux figurant dans le tableau 3.

Les associations salines obtenues par la méthode A avec l'acétonitrile comme milieu réactionnel, peuvent être recristallisées dans ce même solvant sans que l'on observe de changement de composition; toutefois les possibilités de recristallisation sont limitées par la grande insolubilité de certains sels complexes.

Lorsque la recristallisation est effectuée dans d'autres solvants (tétrahydrofuranne, acétone, acétate d'éthyle) elle entraîne parfois un changement de composition et conduit alors à des espèces de stoechiométrie moins bien définie.

3° - Limites d'application de la méthode A - Autres méthodes de préparation des sels complexes.

Bien que le nombre d'exemples cités dans les tableaux 1 à 3 auxquels il convient d'ajouter ceux figurant dans les références (3) et (4), fasse apparaître le procédé A comme très général, il y a cependant des cas où il ne peut pas être utilisé, notamment avec des cations organiques lourds, les iodures correspondants étant alors quasiment insolubles dans tous les solvants. En outre le procédé A conduit systématiquement à un échec si le cation ammonium quaternaire associé à l'iodure est nettement acide (p_K dans l'eau des bases correspondantes inférieur à 4, environ). C'est ainsi qu'il n'est pas possible d'obtenir de sels complexes avec des cations du type $\geq N^+ - H$ lorsque la base correspondante n'est pas assez forte (familles du thiazole, de l'oxazole, du pyrazole, de la pyrazine par exemple).

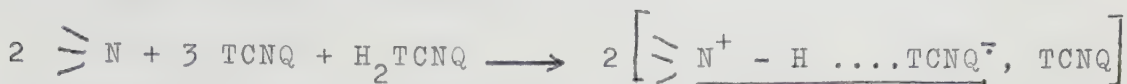
C'est précisément dans le cas des associations avec des cations ammonium dont l'azote ne porte que trois substituants qu'il est souvent préférable d'avoir recours à d'autres méthodes que la réduction par l'iodure.

a) méthode B (3)

Le para bi-(dicyanométhyl)benzène est utilisé comme agent réducteur et quaternisant; il est donc inutile d'avoir à isoler

l'iodhydrate ce qui est un avantage par rapport à la méthode A.

La stoechiométrie s'écrit:



La réaction peut être effectuée dans l'acétonitrile ou le tétrahydrofuranne.

Cette méthode a permis de venir à bout de certains succès antérieurs dûs aux difficultés éprouvées à isoler les iodhydrates ou à l'insolubilité de ceux-ci, mais elle échoue également dans le cas des bases trop faibles (thiazole et ses dérivés par exemple).

b) méthode C

Il s'agit de la réaction du sel de lithium du TCNQ sur les cations ammonium du type $\supseteq \text{N}^+ - \text{H}$ correspondant à des bases d'acidité moyenne qui dans ce cas-là conduit au sel complexe au lieu du sel simple attendu. Cette réaction sera commentée ultérieurement à propos de la formation des sels simples.

c) méthode D

Cette méthode consiste à faire réagir directement une amine aliphatique sur le TCNQ en milieu tétrahydrofuranne ou acétonitrile; cette curieuse réaction, conduisant au sel complexe a été observée avec la triéthylamine (³) et la diéthylcyclohexylamine; elle n'a pas été utilisée à des fins préparatives.

d) méthode E

Tandis que les trois méthodes précédentes s'appliquent à des cations du type $\supseteq \text{N}^+ - \text{H}$, cette dernière est plus générale et consiste à recristalliser un sel simple en présence d'une quantité équimoléculaire de TCNQ neutre. Cette méthode qui nécessite un intermédiaire supplémentaire a été utilisée seulement lorsque la trop faible solubilité de l'iodure interdit l'emploi de la méthode A; le sel simple est alors préparé à partir d'un méthylsulfate ou d'un tosylate (paratoluène sulfonate) qui sont beaucoup plus solubles que les iodures.

Nature du cation	Méthodes de préparation (a)	r (b)	ϵ_{842} (c)	ρ (d)
Triéthylammonium	A, B, D	1,91	47 300	1
Diéthylcyclohexylammonium	A, B, D	1,89	48 000	1
Méthyldiéthylcyclohexyl- ammonium	A	1,85	47.200	1
Triéthylcyclohexylammonium	A	1,77	49 300	≈ 1

Tableau 1

Caractéristiques des sels complexes de TCNQ: cations $N^+ R_4$

- (a) Code des méthodes (tableaux 1,2,3): A: réduction de TCNQ par l'iodure correspondant
 B: méthode à H_2TCNQ
 C: double décomposition avec Li^+TCNQ^-
 D: action directe de TCNQ sur la base
 E: recristallisation du sel simple en présence de TCNQ.

(b) rapport des densités optiques à 400 m μ et 842 m μ

(c) Coefficient d'extinction moléculaire à 842 m μ se rapportant à 1 TCNQ $^-$

(d) Les associations définies par des rapports stoechiométriques
 $\rho = \frac{TCNQ}{TCNQ^-}$ égaux à 1 et 0,5 correspondent respectivement aux formules:



Nature du cation	Méthodes de préparation (a)	r	ϵ_{842}	ρ
Pyridinium	B	1,82	48 700	≈ 1
Méthyl-2 pyridinium N-méthylé	A	1,90	47 400	1
Diméthyl-2,6 pyridinium N-méthylé	A	1,86	47 800	1
Quinoléinium	A,B,C	2,00	47 000	1
Quinoléinium N-méthylé	A	1,20	44 300	0,5
Quinoléinium N-éthylé	A	1,80	48 800	≈ 1
Méthyl-2 quinoléinium	A,B,C	1,85	47 800	1
Méthyl-2 quinoléinium N-méthylé	A	1,88	48 000	1
Méthyl-2 quinoléinium N-éthylé	A	1,70	49 400	≈ 1
Acridinium	A,B,C	1,97	46 500	1
Acridinium N-méthylé	A	2,00	47 500	1
Acridinium N-éthylé	A	1,80	47 000	1
Dibenzo-3,4,6,7 acridinium	B	-	-	1 (b)
Benzo-7,8 quinoléinium	B	-	-	1 (b)
Benzo-7,8 quinoléinium N-méthylé	A	-	-	1 (b)
O-phénantrolium	B,C	1,20	46 000	0,5
O-phénantrolium N-méthylé	A	1,90	47 500	1
O-phénantrolium N-éthylé	A	1,90	47 700	1

Tableau 2 - Caractéristiques des sels complexes de TCNQ:
cations pyridinium et dérivés

(a) : code des méthodes et signification des différents symboles : voir tableau 1

(b) : composition déterminée par analyse élémentaire.

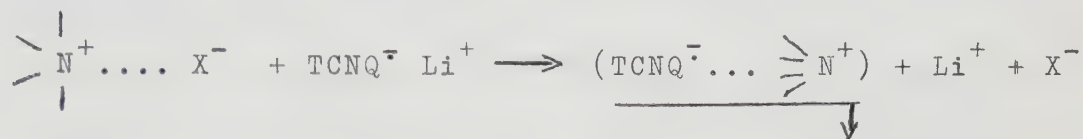
Nature du cation	Méthodes de prépar. (a)	r	ϵ_{842}	ρ
Benzothiazolium N-méthylé	A	1,22	44 000	0,5
Benzothiazolium N-éthylé	A	1,70	49 800	≈ 1
Méthyl-2 benzothiazolium N-méthylé	A	1,91	47 000	1
Méthyl-2 benzothiazolium N-éthylé	A	1,77	48 000	1
Méthyl-2 benzosélénazolium N-méthylé	A	1,72	47 800	1
Méthyl-2 β naphtothiazolium N-méthylé	A	1,70	47 300	1
Méthyl-1 benzimidazolium	B,C	1,25	47 000	0,5
Méthyl-1 benzimidazolium N-méthylé	A	1,25	44 000	0,5
Méthyl-1 benzimidazolium N-éthylé	A	1,98	44 200	1
Diméthyl-1,2 benzimidazolium	A,B,C	1,93	46 600	1
Diméthyl-1,2 benzimidazolium N-méthylé	A	1,87	48 000	1
Diméthyl-1,2 benzimidazolium N-éthylé	A	1,86	45 500	1
Bi-(diméthyl-1,2 N-méthyl benzimidazolium)-5,5'	E	1,91	43 600	1

Tableau 3- Caractéristiques des sels complexes de TCNQ:
cations dérivant du thiazole et de l'imidazole

(a) code des méthodes et signification des différents symboles : voir tableau 1.

IV - PREPARATION DES SELS SIMPLES -

Nous avons vu que lors de la réduction de TCNQ par un iode organique, la présence simultanée dans le milieu réactionnel des espèces TCNQ et TCNQ^- entraînait la formation du sel complexe. La préparation d'un sel simple doit donc être conduite de telle sorte que TCNQ libre soit totalement absent du milieu. La méthode utilisée par MELBY ⁽³⁾ et ⁽⁹⁾ est fondée sur la relative solubilité du sel de lithium du TCNQ dans les alcools; la réaction est analogue aux doubles décompositions observées en chimie minérale:



le solvant utilisé est l'éthanol ou le méthanol: la solubilité de $\text{Li}^+ \text{TCNQ}^-$ dépend peu de la température; par contre les sels simples organiques assez solubles à chaud précipitent lors du refroidissement. Il convient, en outre, dans cette réaction, de tenir compte des propriétés acide-base du cation ammonium que l'on désire associer à TCNQ^-

1°- Obtention de sels simples avec des cations ammonium tétra-substitués $\text{N}^+ \dots \text{TCNQ}^-$

L'hydroxyde d'ammonium quaternaire étant une base forte, le cation correspondant peut être considéré comme indifférent du point de vue acide-base. L'échange s'effectue donc généralement sans difficultés; toutefois le sel simple obtenu renferme des traces de TCNQ libre avec les dérivés N-substitués de l'acridine et le N-éthyl benzothiazole; ce phénomène qui disparaît si on opère en présence d'acétate de lithium semble donc lié à l'acidité du milieu.

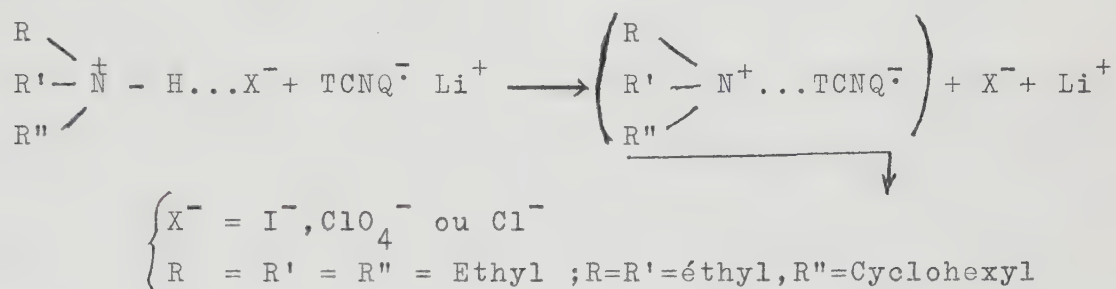
La recristallisation de ces composés est plus délicate que celle des sels complexes (voir la dernière colonne du tableau 4) elle entraîne parfois la présence de TCNQ libre dans le produit final et même la transformation en sel complexe; rien n'est changé si on opère à l'abri de l'air; il apparaît donc qu'il s'agit d'une dismutation de l'anion radical avec régénération partielle de TCNQ libre.

.../...

Les sels simples obtenus avec des cations dérivant du méthyl-2 benzothiazole restent contaminés par une impureté même en opérant la double décomposition dans le méthanol à froid; cette impureté qui se traduit par la présence d'une bande d'absorption à 320 mμ doit être attribuée à la réactivité particulière du cycle thiazolique; la constante d'extinction de ces composés ϵ_{842} demeure, en conséquence, inférieure à la valeur de 47 000 que nous considérons comme caractéristique de l'anion radical TCNQ $\cdot^-$.

2°- Obtention de sels simples avec des cations ammonium trisubstitués $\geq N^+ - H$

La méthode précédemment décrite ne peut être appliquée aux sels d'ammonium trisubstitués sur l'azote que dans le cas où le cation correspondant est très peu acide: ions ammonium aliphatiques ou alicycliques



Les sels d'ammonium des bases les plus faibles (p_K dans l'eau inférieur à 4 environ) provoquent la dismutation totale de l'anion radical; cette réaction est analogue à celle observée avec les acides minéraux forts:



Les sels d'ammonium d'acidité moyenne (p_K dans l'eau des bases correspondantes approximativement compris entre 4 et 8) donnent lieu à une réaction plus compliquée. En effet, par suite de la consommation de protons qu'elle entraîne, la dismutation n'est pas complète, le milieu réactionnel renferme donc simultanément les particules TCNQ, TCNQ $\cdot^-$ et le cation ammonium, conditions requises pour la formation du sel complexe qui est effectivement obtenu (méthode C, parag. I, 1°b) Il se forme en même temps H_2TCNQ qui a pu être isolé dans les eaux mères après précipitation du sel complexe.

.../...

Nous avons cherché à orienter la réaction vers la formation du sel simple, en évitant la dismutation de l'anion radical qui se produit lorsque le milieu est trop acide, par l'emploi de systèmes tampon convenables. Le mélange équimoléculaire acide acétique-acétate de lithium qui permet de fixer le p_H du tétrahydrofurane aux environs de 13 est impropre car il impose un p_H trop élevé pour que l'ion ammonium $\geq N^+-H$ demeure sous sa forme acide. Le plus simple consiste à utiliser le couple formé par le cation ammonium et sa base associée $\geq N^+-H / \geq N$ ce qui revient à se placer à l'autre bout de la courbe de neutralisation. On peut opérer soit en neutralisant par l'acide perchlorique une solution alcoolique contenant l'amine et le sel de lithium de TCNQ (variante a) soit en introduisant dans cette même solution le perchlorate d'ammonium (variante b) les deux procédés étant d'ailleurs équivalents si la neutralisation de l'amine par l'acide perchlorique est instantanée.

Nous avons pu ainsi préparer les sels simples correspondant à certains cations ammonium dérivés de bases contenant les cycles imidazole et pyridine. Dans la première de ces deux séries, nous avons formé les associations salines 1:1 entre le radical $TCNQ^{\cdot-}$ et les ions imidazolium et diméthyl-1,2 benzimidazolium; les autres composés obtenus contenaient du TCNQ libre soit en légères traces (méthyl-1 benzimidazolium) soit en quantités plus importantes (méthyl-2 benzimidazolium où le rapport r est voisin de 0,80). Dans la seconde série des sels simples ont pu être isolés avec les cations pyridinium et acridinium alors que des essais négatifs concernent les cations quinoléinium, méthyl-2 quinoléinium, o-phénantrolium. La recristallisation des espèces ainsi isolées conduit toujours au sel complexe lorsqu'elle est effectuée dans de l'acétonitrile dont le p_H n'est pas contrôlé. Lorsqu'on opère dans un solvant tamponné par le couple acide-base correspondant, on n'observe pas d'avancement de la dismutation, mais il est très difficile d'éliminer le TCNQ déjà formé. Enfin, dans la série du thiazole, la dismutation de l'anion radical est toujours totale.

3° - Caractérisation des sels simples

L'ensemble des sels simples que nous avons pu préparer par l'une ou l'autre des méthodes qui viennent d'être décrites est rassemblé dans le tableau 4; nous avons déterminé pour chaque composé le rapport $r = \frac{d_{420}}{d_{842}}$ et le coefficient d'extinction moléculaire ϵ_{842} , grandeurs définies précédemment. On constatera leur invariance remarquable pour toute la série: Les valeurs moyennes respectivement égales à 0.58 et à 47 300 sont sensiblement confondues avec celles qui correspondent au sel de lithium du TCNQ (0.58 et 47 400). Les très faibles écarts observés qui n'excèdent pas ± 0.02 pour r et ± 800 pour ϵ_{842} sont une preuve de la bonne définition chimique des sels simples.

V - CORRELATIONS ENTRE LES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DU TCNQ ET LES OBSERVATIONS FAITES LORS DE LA PREPARATION DE SES SELS.

Le comportement électrochimique du TCNQ dissous dans le tétrahydrofuranne a été étudié dans un très large intervalle de $p_H^{(10)}$. Il est possible de résumer graphiquement l'ensemble des données ainsi obtenues qui concernent la réduction en présence de perchlorate de lithium comme électrolyte indifférent (fig.2). Cette représentation donne une vue globale des domaines de stabilité des différentes espèces dont l'existence a été envisagée. Le diagramme en question peut être utilisé pour interpréter les observations faites lors de la préparation des sels de TCNQ. Il convient, toutefois de faire les remarques suivantes:

- en présence de perchlorate de tétrabutylammonium comme électrolyte indifférent (conditions plus proches de celles existantes lors de la préparation d'associations salines avec des cations organiques), les phénomènes sont identiques, qualitativement, à la représentation de la figure 2.
- les réactions préparatives sont effectuées le plus souvent dans l'acétonitrile (sels complexes) ou dans l'éthanol absolu (sels simples) alors que l'étude électrochimique a été conduite dans le tétrahydrofuranne à cause des nombreux avantages présentés par ce dernier ⁽¹⁰⁾.

Il en résulte donc que les corrélations qui pourront être faites entre les propriétés électrochimiques et les conditions de préparation ont une valeur essentiellement qualitative.

.../...

Nature du cation	(a) ^r	ϵ_{842}	Remarques
Diéthylcyclohexylammonium	0,56	47 500	Légèrement oxydable pendant la recristallisation.
Méthyl-diéthylcyclohexylammonium	0,59	46 900	Très stable. Recristallisable en présence d'air.
Triéthylcyclohexylammonium	0,59	47 800	Très stable. Recristallisable en présence d'air.
Pyridinium	0,57	48 200	Très oxydable. Peu stable à l'état solide.
Benzo-2,3 quinoléinium	0,58	48 300	Très oxydable. Peu stable à l'état solide.
Benzo-2,3 quinoléinium N-méthylé	0,61	48 400	Oxydable. Se transforme en sel complexe pendant la recristallisation
O-phénanthroline N-méthylé.	0,59	46 900	Très stable. Recristallisable en présence d'air.
O-phénanthroline N-éthylé	0,59	46 300	Très stable. Recristallisable en présence d'air.
Imidazolium	0,58	49 000	Oxydable.
Méthyl-1 benzimidazolium N-méthylé	0,59	46 300	Très stable. Recristallisable en présence d'air.
Méthyl-1 benzimidazolium N-éthylé	0,59	47 100	Très stable. Recristallisable en présence d'air.
Diméthyl-1,2 benzimidazolium	0,58	47 700	Oxydable. Se transforme en sel complexe pendant la recristallisation.
Diméthyl-1,2 benzimidazolium N-méthylé	0,59	46 500	Très stable. Recristallisable en présence d'air.
Diméthyl-1,2 benzimidazolium N-éthylé	0,58	47 900	Très stable. Recristallisable en présence d'air.
Bi-(diméthyl-1,2 N-méthyl benzimidazolium)-5,5'	0,57	46 600	Très stable. Recristallisable en présence d'air.
Benzothiazolium N-méthylé	0,58	46 800	Légèrement oxydable pendant la recristallisation.
Benzothiazolium N-éthylé	0,58	48 500	Oxydable. Se transforme en sel complexe pendant la recristallisation.
Méthyl-2 benzothiazolium N-méthylé	0,57	43 300	Présence d'une impureté qui absorbe à 320 mμ
Méthyl-2 benzothiazolium N-éthylé	0,57	42 800	Présence d'une impureté qui absorbe à 320 mμ
Phénazinium N-méthylé	0,58	46 400	Très stable. Recristallisable en présence d'air.

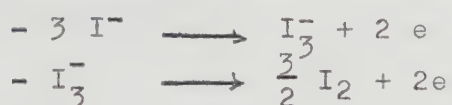
Tableau 4 : Caractéristiques des sels simples du T.C.N.Q.

(a): voir tableau 1.)

1°- Justification de la méthode A (préparation des sels complexes).

Les propriétés réductrices de l'ion iodure dissous dans le tétrahydrofuranne ont été étudiées dans les mêmes conditions que le diagramme représenté fig.2 .Les essais ont été effectués en introduisant le réducteur sous la forme des divers iodures d'ammonium dont nous disposions afin d'apprécier l'état de dissociation de ces différents sels dans le milieu considéré (la solubilité des iodures est suffisante dans le tétrahydrofuranne pour permettre cette étude qui se fait en solution très diluée 5×10^{-4} M).

Le tracé des courbes intensité potentiel met en évidence deux étapes d'oxydation successives correspondant aux équations:



Sur le tableau 5 nous avons reporté les potentiels auxquels se produisent ces deux transformations ainsi que les valeurs des p_K qui définissent, dans le solvant utilisé, l'acidité du cation associé à l'iodure.

Nature du cation associé à I^-	p_{K_a} apparent d'acidité du cation	Potentiels d'oxydation (en mV)	
		$\text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^-$	$\text{I}_3^- \rightarrow \text{I}_2$
Lithium (Li^+).....	Indifférent	-550	-120
Diéthylcyclohexylammonium	14	-500	-140
Diméthyl-1,2 benzimidazolium.....	10	-460	-100
Méthyl-2 quinoléinium..	8	-550	-170
Quinoléinium.....	7,5	-530	-120
Acridinium.....	5,1	-540	-140
Méthyl-2 benzothiazolium	4	-550	-180
Méthyl-2 naphthothiazolium.....	4	-530	-170
Benzothiazolium.....	3	-510	-170

Tableau 5 - Valeurs des potentiels d'oxydo-réduction des systèmes I^-/I_3^- et I_3^-/I_0 en présence de différents cations ammonium organiques.

.../...

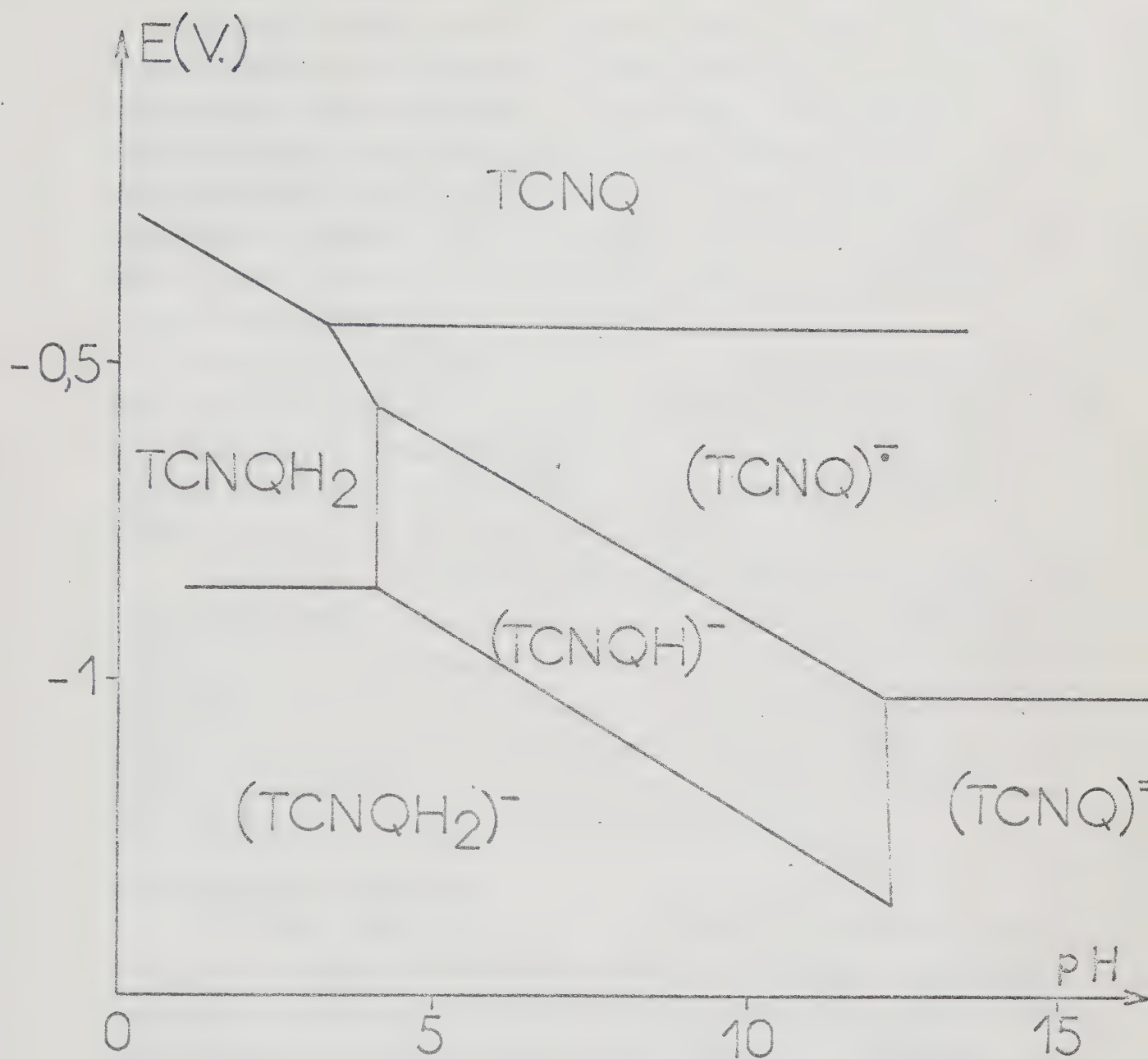


Fig.2- Diagramme représentant, en fonction du potentiel et du p_H , les domaines d'existence des différentes espèces qui peuvent se former au cours de la réduction du TCNQ.

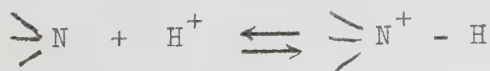
On constate que les valeurs trouvées sont pratiquement indépendantes de la nature du cation; seul l'iodure de diméthyl-1,2 benzimidazolium et, à un degré moindre, celui de diméthylcyclohexylammonium sont légèrement moins réducteurs à cause de leur dissociation moins complète. Le potentiel qui correspond à la première étape d'oxydation est toujours inférieur à celui du système TCNQ/TCNQ⁻ (fig.3) ce qui justifie la réduction observée dans le procédé A et la stoechiométrie de la réaction puisque la particule qui prend naissance dans ces conditions est l'ion trihalogéné I₃⁻.

L'examen de la figure 3 montre en outre que la transformation en anion radical ne peut se produire que si le p_H du milieu est supérieur à celui du point T du diagramme; si le p_H est inférieur à cette valeur la réduction conduit directement à H₂TCNQ sans passer par l'anion radical.

D'après les valeurs trouvées pour les pK des cations benzothiazolium, méthyl-2 benzothiazolium et méthyl-2 β-naphtothiazolium, on doit s'attendre à avoir un p_H imposé par le cation qui sera inférieur à celui du point T : dans ces conditions il est normal de ne pouvoir isoler les associations salines correspondant à ces cations et il en sera de même avec toutes les bases plus faibles que celles de la série du thiazole.

2°- Réactions d'échange .

Il s'agit ,rappelons le, de la mise en présence du sel de lithium de TCNQ et d'un cation ammonium organique en milieu alcoolique; l'association TCNQ⁻ - cation organique précipite mais elle est parfois accompagnée de TCNQ libre. Le diagramme nous fournit l'explication de ce phénomène, en effet si le p_H de la solution, imposé par le cation est inférieur au p_H du point T, il se produit une dismutation de l'anion radical qui peut être totale si le cation est très acide, ou seulement partielle et on recueille alors, soit le sel complexe, soit des produits contenant du TCNQ libre en quantités variables, au lieu du sel simple attendu. Ces phénomènes peuvent être limités, comme nous l'avons vu en introduisant la base dans le milieu et en la neutralisant par l'acide perchlorique ce qui revient à se placer à l'autre extrémité de la courbe de neutralisation correspondant à l'équilibre:



.../...

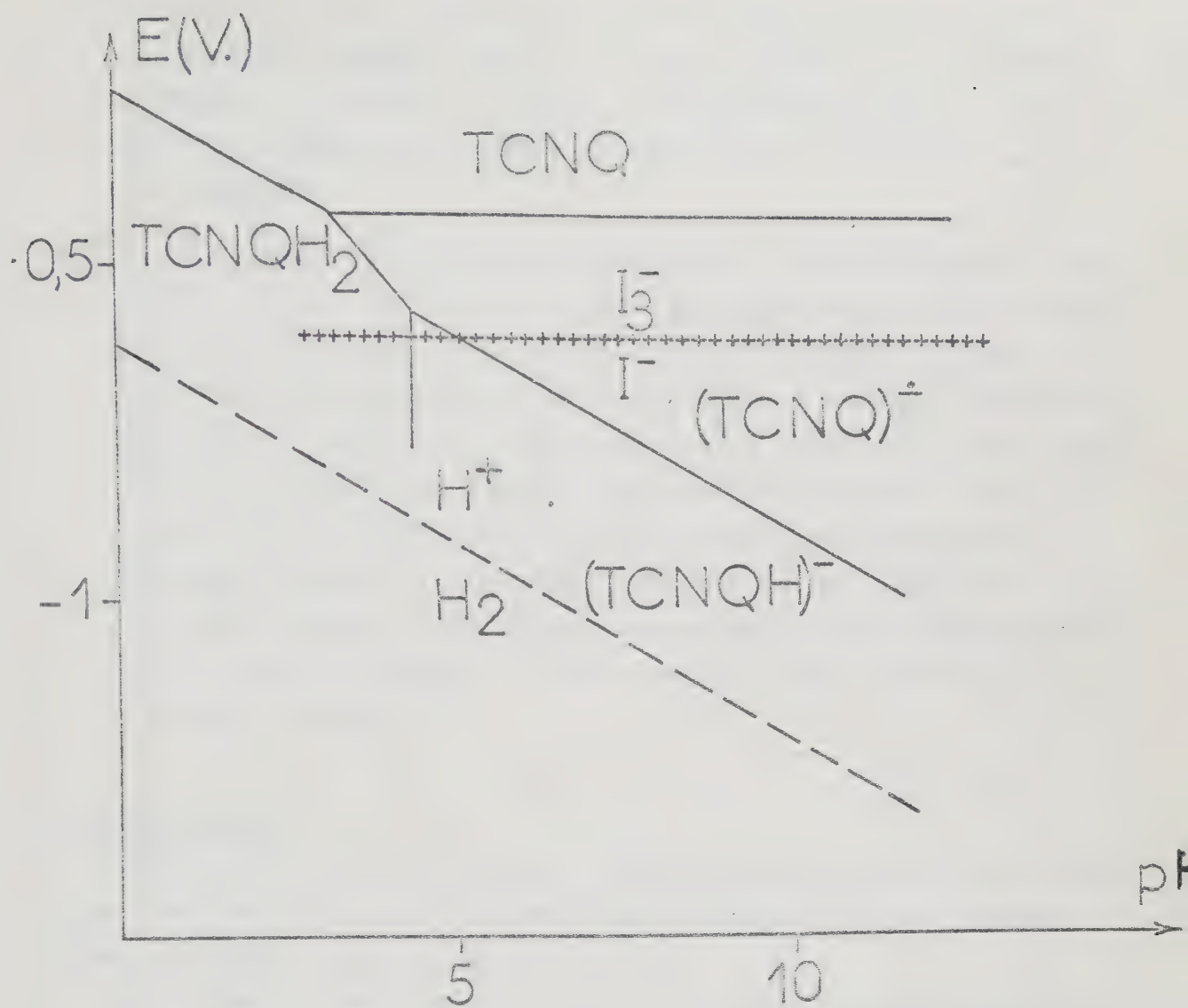


Fig.3- Situation relative des potentiels normaux
apparents des systèmes TCNQ/TCNQ[•] et I₃⁻ / I⁻

3° - Remarques diverses

- 1 - La méthode B de formation des sels complexes qui consiste à utiliser l'amine pour neutraliser l'acidité du H_2TCNQ ne conduit à un résultat positif que lorsque l'amine utilisée est assez basique: les cas d'échecs sont les mêmes que par la méthode A.
- 2 - Il y a lieu de rapprocher la méthode D (action directe du T.C.N.Q. sur les amines tertiaires aliphatiques) des observations faites dans les milieux très basiques au cours de l'étude électrochimique; en effet TCNQ n'est pas stable dans des milieux dont le p_H est supérieur à 12 tandis que l'anion radical $TCNQ^{\cdot-}$ reste stable; les produits résultant de la décomposition de TCNQ n'ont pu être identifiés, cependant on pourrait penser qu'ils jouent un rôle de réducteur vis à vis du TCNQ restant: ceci constitue une hypothèse supplémentaire pour tenter d'expliquer cette réaction déjà commentée par d'autres auteurs (3).

VI - CONCLUSION -

Nous avons donc pu isoler à l'état cristallisé un grand nombre d'associations salines du TCNQ, la plupart de ces espèces étant décrites pour la première fois.

Les associations équimoléculaires ou sels simples apparaissent comme des composés chimiques rigoureusement stoechiométriques. Ils sont caractérisés par les constantes spectroscopiques précédemment définies $r = 0,58$ et $\epsilon_{842} = 47\ 300$ remarquablement invariantes dans toute la série. Les sels complexes qui contiennent, en principe, des quantités égales de TCNQ libre et de $TCNQ^{\cdot-}$ sont des composés moins bien définis puisque r prend des valeurs comprises entre 1,7 et 2,0; on observe également des valeurs de r voisines de 1,2 qui peuvent être attribuées à des structures dans lesquelles on a deux fois plus de $TCNQ^{\cdot-}$ que de TCNQ libre.

L'étude approfondie des propriétés électrochimiques du TCNQ a permis d'interpréter l'ensemble des méthodes de préparation, de préciser certaines conditions expérimentales, d'expliquer

les cas d'échec ; en particulier, nous avons montré que certains sels simples ne pouvaient être isolés qu'en milieu tamponné et que l'anion radical TCNQ^- ne pouvait coexister avec certains cations trop acides ce qui interdit de préparer toute association saline à partir de ceux-ci.

Le mécanisme de la formation des sels complexes n'a pu, par contre, être expliqué avec certitude. Il ne semble pas exister même en solution concentrée dans l'acétonitrile d'association entre les particules TCNQ et TCNQ^- (le spectre dans le visible, caractérisé par la superposition des bandes d'absorption propres à chacune de ces espèces n'accuse aucune modification jusqu'à des concentrations proches de la saturation et voisines de $\frac{M}{50}$ au maximum). Il semble donc que la formation des sels complexes se passe entièrement au moment de la cristallisation et, en conséquence, qu'elle soit liée avant tout à la forme géométrique et à la dimension des cations.

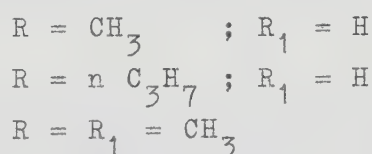
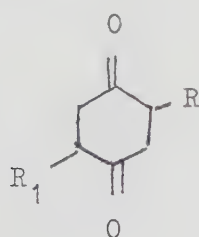
CHAPITRE II

PREPARATION ET ETUDE DES ASSOCIATIONS SALINES OBTENUES DANS LES SERIES DU FLUORENE ET DU DIBENZOPENTALENE.

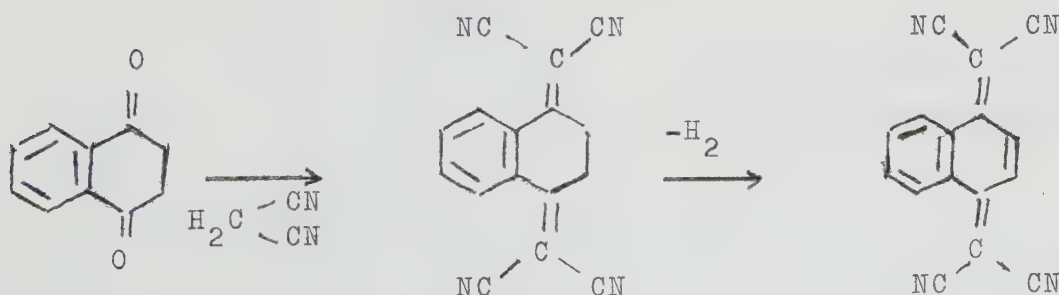
I - INTRODUCTION

Les propriétés exceptionnelles des dérivés salins du tétracyanoquinodiméthane ont incité de nombreux chercheurs à entreprendre des synthèses de produits semblables.

DICKMANN, HERTLER et BENSON (¹¹) ont décrit la synthèse de différents dérivés alcoylés de TCNQ à partir de cyclohexanediones-1,4 substituées.



CHATTERJEE (¹²) indique la préparation du tétracyano-11,11,12,12 naphtho quinodiméthane-1,4 selon un schéma qui reste identique à celui utilisé pour synthétiser TCNQ.

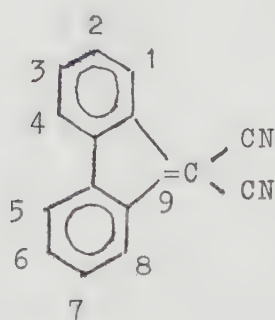


.../...

toutefois la condensation du malonodinitrile sur les carbonyles n'est pas aussi facile que dans le cas de la cyclohexanedione-1,4. Les composés obtenus sont moins oxydants que TCNQ et donnent naissance à des anions radicaux dont les propriétés sont moins intéressantes.

Notre attention s'est plus particulièrement portée sur les deux structures suivantes:

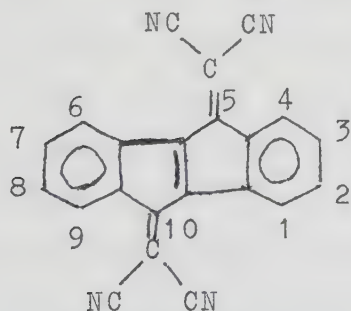
1°/ la fluorénone se condense sur le malonodinitrile pour donner le dicyanométhylène-9 fluorène



dicyanométhylène-9 fluorène

Ce corps n'est pas réductible par les iodures mais en introduisant des substituants électro attracteurs (tels que des groupes nitro) sur le squelette du fluorène, on augmente le caractère oxydant du composé qui peut alors être réduit à l'état d'anion radical.

2°/ La dibenzopentalène quinone se condense également avec le malonodinitrile et conduit, après déshydrogénation au composé suivant:



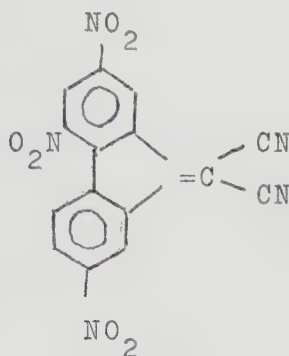
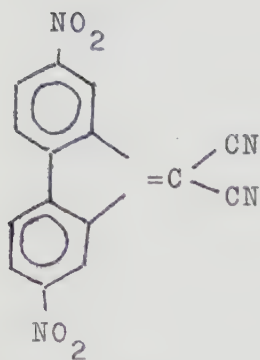
Bi(dicyanométhylène)-5,10
dihydro-5,10 indène [2,1-a] indène

facilement réductible à l'état d'anion radical.

II - ANIONS RADICAUX STABLES OBTENUS DANS LA SERIE DU FLUORENE

1°/ Préparation des produits de départ

Nous avons repris la synthèse de trois dicyanométhylène-9 polynitrofluorènes signalés pour leur haute affinité électronique (¹³).



A

B

La dinitro-2,7 fluorénone est obtenue par nitration de la fluorénone à température ambiante (¹⁴), la tétranitro-2,4,5,7 par action du mélange sulfonitrique à chaud (¹⁵), la trinitro-2,4,7 est un produit commercial. La condensation est effectuée dans l'alcool absolu en présence de pipéridine (¹⁶) ou de chlorure de zinc anhydre: les produits obtenus sont purifiés par recristallisation dans l'acétonitrile ou l'acétate d'éthyle.

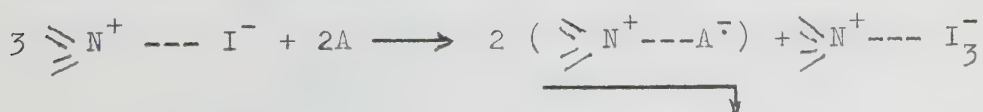
2°/ Réduction des composés polynitrés

L'action de l'iodure de lithium ou d'un iodure d'ammonium quaternaire sur les composés trinitré et tétranitré (désignés dans la suite par A et B respectivement) en solution dans l'acétonitrile, se traduit par l'apparition instantanée d'une coloration brune intense; avec le dérivé dinitré on observe seulement un léger changement de couleur. L'apparition d'un précipité est rapide avec B, lente et difficile avec A.

L'oxydo-réduction peut se schématiser ainsi:



Comme avec TCNQ c'est l'ion I_3^- qui intervient, il faut écrire:



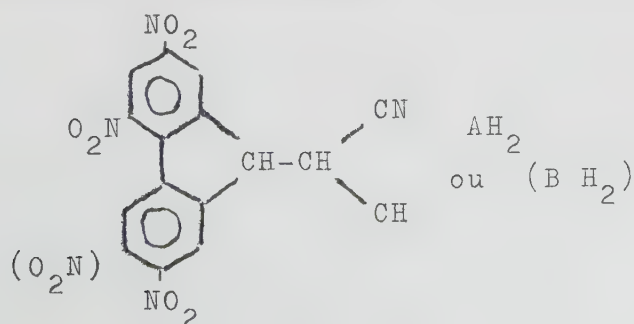
Les rendements les plus élevés sont observés avec les proportions ci-dessus ce qui constitue une première indication du caractère équimoléculaire des composés obtenus. Ces rendements varient selon la nature du cation entre 40 et 80% avec B, entre 5 et 40% avec A; la réduction du dérivé dinitré ne donne jamais de précipité. Le comportement électrochimique de ces trois composés polynitrés a été étudié ⁽¹⁷⁾ dans des conditions similaires à celles indiquées dans le cas du TCNQ ⁽¹⁰⁾, toutefois les diagrammes complets n'ont pas été tracés. Il apparaît cependant que la première étape de réduction correspond dans les trois cas à la formation de l'anion radical qui est stable tant que le milieu n'est pas trop acide. Les potentiels de réduction sont rapportés dans le tableau ci-dessous.

	dinitré	trinitré (A)	tétranitré (B)	TCNQ	I^-/I_2^-
$E_{1/2}^{\%} + Ag/Ag$	-930mV	-750mV	-530mV	-375mV	-560

Tableau 6- Valeurs des potentiels correspondant à la 1ère étape de réduction de différents accepteurs.

La réduction de B par les iodures apparaît donc comme normale; par contre la réduction de A même avec les faibles rendements observés peut paraître surprenante; il convient de remarquer que les réductions chimiques sont effectuées en solution concentrée dans l'acétonitrile alors que l'étude électrochimique est faite en solution 10^{-4} molaire dans le tétrahydrofurane ce qui peut entraîner un décalage important des potentiels.

Les ions radicaux $A^{\cdot-}$ et $B^{\cdot-}$ sont, comme $TCNQ^{\cdot-}$ détruits en milieu acide fort; parmi les produits de décomposition il est facile d'identifier le produit de départ mais nous n'avons pas pu isoler de composés analogues à $TCNQ H_2$ qui s'écriraient:



Ces produits n'ont pu être obtenus par réduction en milieu acide: l'acide thioglycolique dans l'acide acétique est sans action, l'acide iodhydrique conduit à des composés bruns insolubles que nous n'avons pas pu identifier. Par ailleurs l'étude électrochimique a montré que AH_2 et BH_2 qui semblent se former au voisinage des électrodes ne sont pas stables dans le milieu.

3°/ Etude des anions radicaux

a) Spectre d'absorption dans le visible

Les produits résultant de la réduction de A présentent en solution dans l'acétonitrile un massif de bandes d'absorption dans le visible; on relève des maxima à 740, 550, 515 et 465 mμ puis on retrouve les bandes de A légèrement déplacées. Cependant les intensités relatives de ces différentes bandes d'absorption dépendent des concentrations: le pic à 740 mμ s'estompe par dilution, celui à 465 mμ disparaît complètement tandis qu'il y a exaltation de l'ensemble des deux bandes à 515-550 mμ. Nous pensons que ces variations sont dues à des phénomènes d'association dans le solvant considéré.

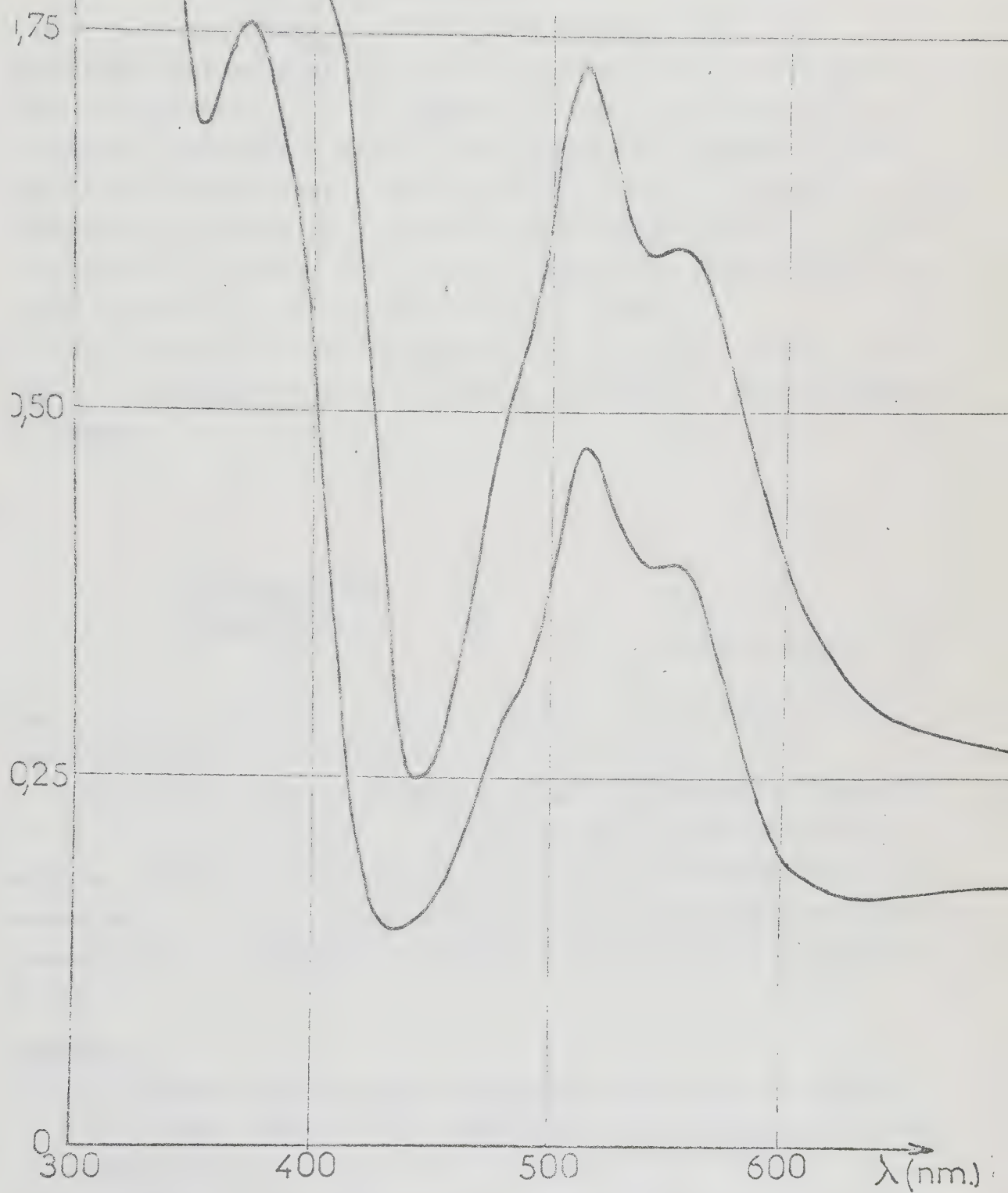
Des observations analogues ont été faites sur les produits résultant de la réduction de B.

Les spectres obtenus dans l'acétone ressemblent à ceux tracés dans l'acétonitrile en solution très diluée, mais l'effet de la concentration est beaucoup moins sensible: le maximum à 515 mμ suit la loi de Beer en dessous de 5×10^{-4} M. (fig.4) Par analogie avec ce qui a été fait pour TCNQ, nous avons chiffré le coefficient d'extinction moléculaire correspondant (ϵ_{515}) ainsi que le rapport $r = d_{515}/d_{385}$ des densités optiques à 515 mμ et à 385 mμ (dernier épaulement des pics d'absorption dus au squelette A) (fig.4).

.../...

Fig.4- Spectre d'absorption dans le visible des composés équimoléculaires M^+A^- (courbe inférieure) et M^+B^- (courbe supérieure.)

solvant: acétone.

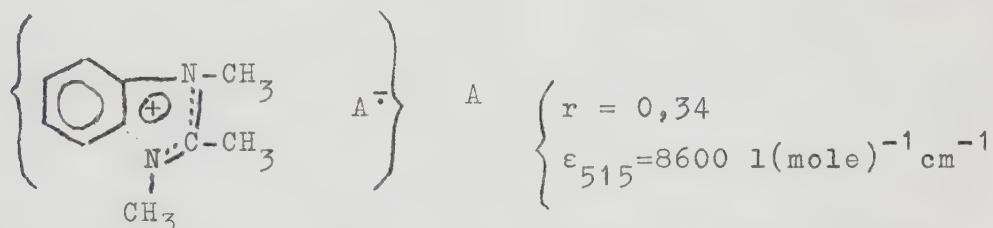


b) Dérivés salins obtenus par réduction de A : ils sont caractérisés après une ou plusieurs recristallisations dans l'acétonitrile par les valeurs suivantes :

$$\begin{cases} r = 0.63 \pm 0.02 \\ \epsilon_{515} = 10\,400 \pm 800 \text{ l(mole)}^{-1} \text{ cm}^{-1} \end{cases}$$

L'ensemble des espèces isolées est décrit dans le tableau 7 et dans la référence (¹⁸). La comparaison avec les résultats de l'analyse élémentaire montre qu'il s'agit de composés équimoléculaires. Les produits bruts obtenus lors de la réduction présentent des valeurs de r souvent comprises entre 0,50 et 0,60 indiquant la présence de A neutre, mais il ne s'agit pas de composés définis, la valeur de r pouvant varier.

Un seul complexe de stoechiométrie 1:2 a pu être isolé: il s'agit de l'association avec le cation diméthyl-1,2 benzimidazolium N-méthylé



Par recristallisation ce composé conduit au sel simple dont les caractéristiques figurent dans le tableau 7.

Nous avons cherché systématiquement à former des composés 1 : 2 soit en effectuant la réduction en présence d'excès de A soit en recristallisant les composés 1:1 précédemment isolés en présence de A : ces essais n'ont pas abouti les espèces obtenues présentant des rapports r variables et généralement supérieurs à 0,50 .

Remarques -

- 1°/ Les solides obtenus sont microcristallins; ils se décomposent sans fondre à des températures variables, peu caractéristiques.
- 2°/ Bien que la réduction par les iodures métalliques soit possible, aucun composé ne figure dans le tableau 7 car ces solides sont peu stables et tendent à exploser à chaud.

Cation ammonium associé	ϵ_{515}	r
Quinoléinium N-méthylé	10 300	0,64
Quinoléinium N-éthylé	9 600	0,58
Méthyl-2 quinoléinium N-méthylé	10 500	0,63
Méthyl-2 quinoléinium N-éthylé	10 100	0,62
Méthyl-1 benzimidazolium N-méthylé	10 400	0,62
Méthyl-1 benzimidazolium N-éthylé	10 200	0,64
Diméthyl-1,2 benzimidazolium N-méthylé	10 200	0,63
Diméthyl-1,2 benzimidazolium N-éthylé	10 800	0,63
Benzothiazolium N-méthylé	8 500	0,54
Benzothiazolium N-éthylé	9 700	0,59
O-phénanthrolinium N-méthylé	10 200	0,63
O-phénanthrolinium N-éthylé	10 900	0,65
Méthyl-diéthylcyclohexyl- ammonium	11 200	0,64

Tableau 7 - Caractéristiques des composés salins équimoléculaires obtenus à partir de A.

ϵ_{515} = coefficient d'extinction moléculaire à 515 m μ

r = rapport des densités optiques à 515 et 385 m μ

3°/ Les sels contenant un cation dérivé du benzothiazole sont peu stables en solution (la valeur de r indiquée est alors tout à fait incertaine) et difficiles à purifier par recristallisation vraisemblablement à cause de l'acidité des cations.

4°/ C'est également l'acidité du milieu qui empêche d'isoler des dérivés salins avec des cations de structure $\text{>N}^+\text{-H}$ même s'ils correspondent à des bases de force moyenne telle que la quinoléine ou le benzimidazole.

c) dérivés salins obtenus par réduction de B : Ils sont rassemblés dans le tableau 8 et décrits dans la référence (¹⁸). Ils sont caractérisés par les valeurs moyennes suivantes:

$$\begin{cases} r = 0,83 \pm 0,01 \\ \epsilon_{515} = 10\,800 \pm 500 \text{ l/mole}^{-1} \text{ cm}^{-1} \end{cases}$$

Ces composés sont équimoléculaires; leur composition n'est pas changée par recristallisation. Les nombreux essais effectués n'ont pas permis d'isoler des complexes stoechiométriques contenant B neutre. La réduction en présence d'un excès de B ou la recristallisation d'un mélange $\text{B}^- \text{M}^+ + \text{B}$ dans différents solvants conduit toujours à des solides pour lesquels le rapport r reste supérieur à 0,75.

Remarques :

1/ En ce qui concerne les dérivés métalliques, la même observation est à faire que dans le cas précédent.

2/ L'acidité du milieu limite aussi l'obtention de composés salins avec des cations organiques; Les dérivés $\text{>N}^+ - \text{H}$ correspondants à la quinoléine et à l'acridine ont pu cependant être isolés.

III - ANIONS RADICAUX STABLES DANS LA SERIE DU DIBENZOPENTALENE

Il s'agit des anions radicaux obtenus à partir du bi-(dicyanométhylène -5,10) dihydro-5,10 indéno [2,1a] indène (composé désigné par C dans tout ce qui suit (¹⁹)).

Cation ammonium associé	$\epsilon_{515}^{(a)}$	r
Quinoléinium	10 700	0,84
Quinoléinium N-méthylé	10 500	0,84
Quinoléinium N-éthylé	11 000	0,82
Acridinium	insoluble (b)	
Méthyl-1 benzimidazolium N-méthylé	10 600	0,84
Méthyl-1 benzimidazolium N-éthylé	10 500	0,82
Diméthyl-1,2 benzimidazolium N-méthylé	11 000	0,83
Benzothiazolium N-méthylé	10 700	0,82
Benzothiazolium N-éthylé	10 600	0,78
Méthyl-2 benzothiazolium N-méthylé	11 300	0,83
Méthyl-2 benzothiazolium N-éthylé	10 500	0,82
Triméthylindoléinium N-méthylé	11 300	0,83
Méthyl-diéthylcyclohexylammonium	10 900	0,83

Tableau 8 - Caractéristiques des composés salins équimoléculaires obtenus à partir de B.

(a) : signification des symboles: voir tableau 7

(b): composition vérifiée par analyse élémentaire.

1°/ Synthèse de C

Les différentes étapes que nécessite l'obtention de C sont schématisées sur le tableau 9.

Les trois premières étapes sont des réactions classiques qui se font sans difficultés (il est nécessaire cependant d'opérer sur de grandes quantités à cause du faible rendement des étapes ultérieures)

(a): condensation du cyanure de benzyle sur le benzaldéhyde en présence d'éthylate de sodium.⁽²⁰⁾

(b): addition d'acide cyanhydrique sur le composé obtenu précédemment ⁽²¹⁾

(c): hydrolyse du diphenylsuccinonitrile ⁽²²⁾

On obtient en fait dans les réactions (b) et (c) un mélange de deux stéréoisomères: le dérivé méso qui se forme en majorité est accompagné d'une faible quantité de dérivé érythro. L'acide mésodiphénylsuccinique pur peut être obtenu par cristallisation dans le méthanol; cette opération est fastidieuse lorsqu'il s'agit de purifier des quantités importantes d'acide (plusieurs centaines de grammes) aussi l'étape suivante (d) a été effectuée avec l'acide brut. Il s'agit d'une cyclisation dans l'acide sulfurique concentré selon le procédé de ROSER amélioré ⁽²³⁾, néanmoins le rendement de cette cyclisation reste faible. La dione est purifiée et débarrassée de l'acide n'ayant pas réagi (dérivé érythro) par cristallisation dans l'éthanol à 95 %. Le rendement en produit cristallisé est de 25 à 30% - P.F. 205°C.

L'étape (e) est une réaction analogue à celles mises en oeuvre lors des synthèses de TCNQ et des dicyanométhylène-9 polynitrofluorènes. Cependant elle ne se produit pas dans les mêmes conditions et elle nous a causé beaucoup de difficultés. Le mode opératoire indiqué par LE GOFF ⁽¹⁹⁾ conduit à un mélange de deux produits (après avoir éliminé la dione n'ayant pas réagi) l'un de ceux-ci étant vraisemblablement le dérivé monocondensé. Le mode opératoire a dû être modifié: d'une part la condensation est effectuée en tube scellé à 130° (température limite, sinon le malononitrile donne des goudrons) d'autre part

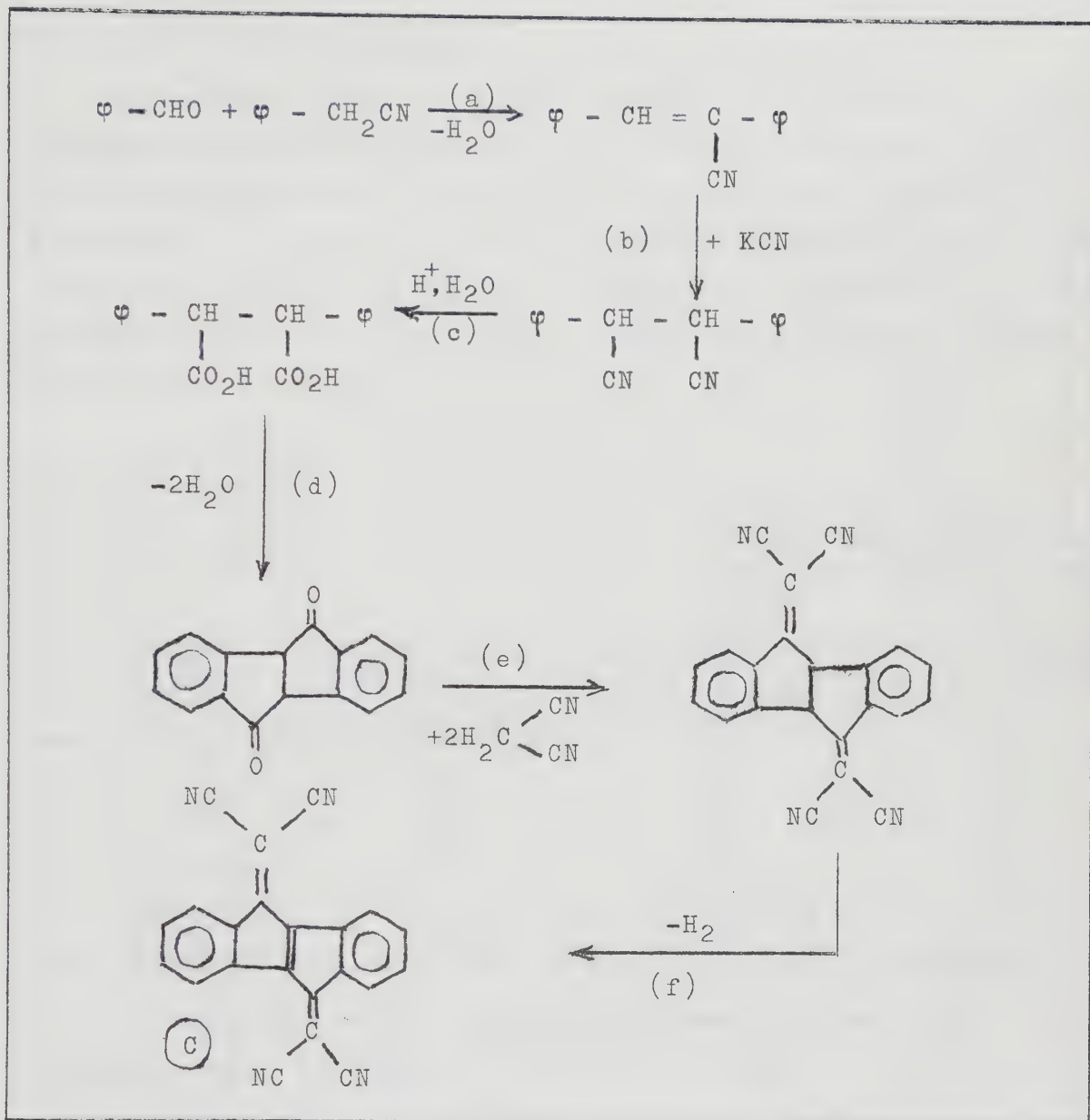


Tableau 9- Schéma des opérations de synthèse permettant d'obtenir C.

le produit obtenu est précipité par le méthanol après sa mise en solution; on obtient ainsi un solide qui donne une seule tache par chromatographie et qui ne présente plus de bande $C=O$ en infra - rouge (P.F. 315° microscope) ; dans les meilleures conditions le rendement atteint 30 %.

La dernière étape (f), déshydrogénation en présence de N-bromosuccinimide est une réaction lente et incomplète: le produit non déshydrogéné est extrait au chloroforme, puis traité à nouveau. Le produit final, purifié par recristallisation dans l'anisole donne des paillettes brunes (P.F. $333-335^{\circ}$ microscope) Il présente dans le visible les bandes d'absorption suivantes: (solvant: dichloréthane)

- 706 mμ	$\epsilon \approx 60 \text{ l/mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	)valeurs obtenues sur)plusieurs mesures avec)différentes concentra-)tions.
- 420 mμ	$\epsilon = 14\ 600$	
- 343 mμ	$\epsilon = 13\ 500$	

pour ces deux derniers maxima, LE GOFF indiquait respectivement $\epsilon = 17\ 200$ et $15\ 900$; Nous avons donc effectué l'analyse élémentaire qui donne les résultats suivants:

C %	H %	N %
81,26	2,44	16,96
(80,48)	(3,20)	(17,07)

(les valeurs entre parenthèses sont les valeurs théoriques)

Le rendement global de cette synthèse est médiocre, principalement à cause des étapes (d) et (e).

2°/ Réduction de C

LE GOFF a effectué la réduction de C par fusion avec l'iodure de tétrabutylammonium ce qui lui a permis d'isoler quelques milligrammes d'un composé contenant l'anion radical $C^{\cdot-}$.

C est pratiquement insoluble dans les solvants usuels: cependant il présente, à chaud, une solubilité suffisante dans certains diéthers lourds comme l'éther diméthylique du diéthylène glycol (diglyme) ou dans des solvants comme le diméthylformamide; les iodures n'étant pas solubles dans le diglyme, nous

avons généralement utilisé des mélanges diglyme-diméthylformamide; la réduction se fait alors: elle se caractérise par l'apparition d'une couleur bleue intense. Cependant, sauf lorsque l'anion I^- est associé à des cations organiques lourds, il ne se produit pas de précipitation au cours du refroidissement de la solution; C est donc moins soluble que les associations résultant de sa réduction.

L'étude électrochimique de la réduction de C a pu être effectuée dans le tétrahydrofuranne (¹⁷). La première étape qui correspond à la formation de l'anion radical $C^{\cdot-}$, est indépendante du p_H jusqu'aux milieux très acides ($p_H \approx 1$) et elle se situe à -400 mV, c'est-à-dire au-dessus de la valeur correspondant au système I^-/I_3^- . On devrait donc s'attendre à une réduction pratiquement quantitative en anion radical quelle que soit l'acidité du cation associé à l'anion iodure ce que nous avons effectivement constaté en observant la réduction de C par les iodures de benzothiazole et de quinoléine.

3°/ Composés salins solides obtenus à partir de C

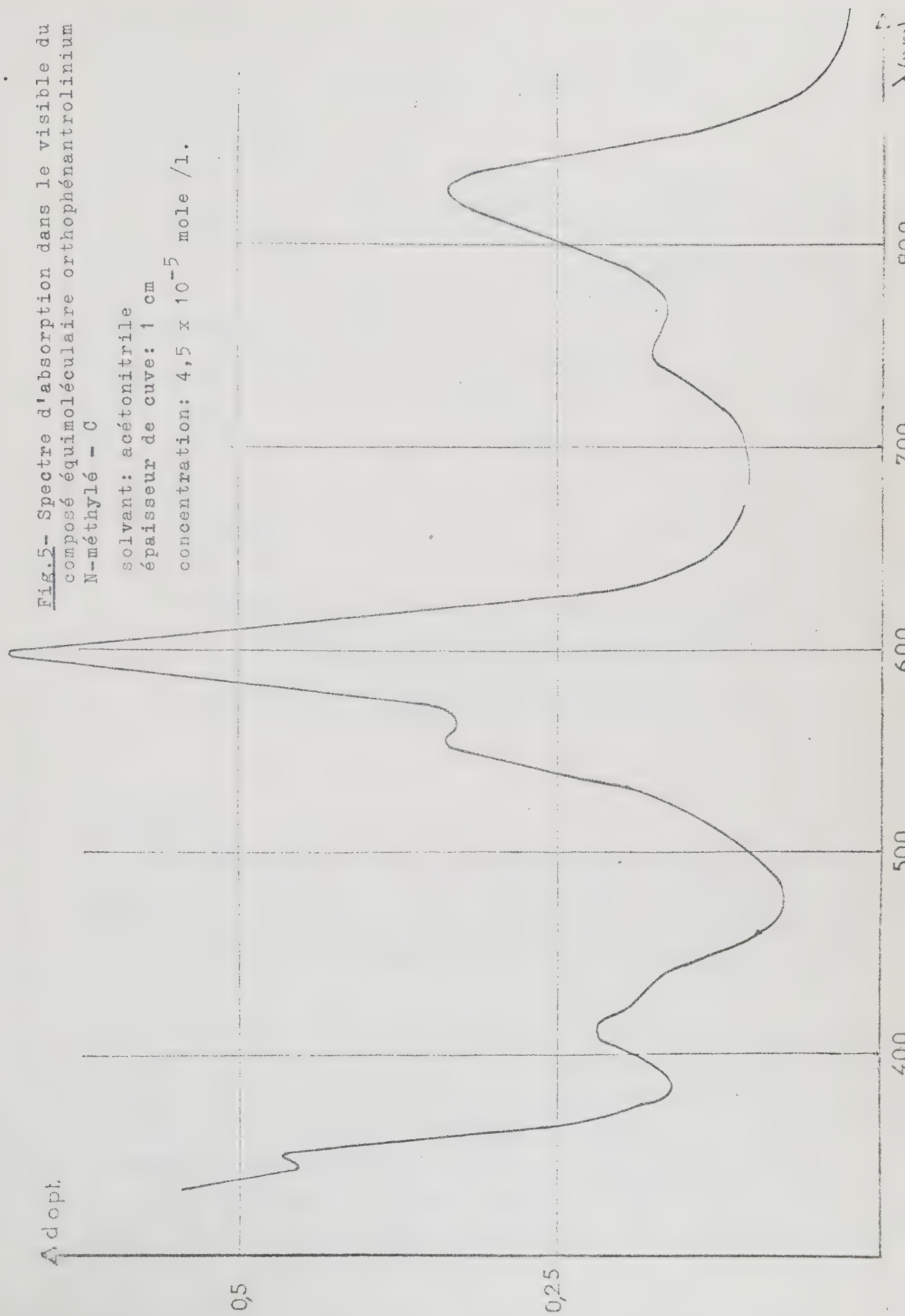
La réduction est effectuée dans un mélange diglyme-diméthylformamide; les composés formés sont précipités par l'éther, puis recristallisés dans l'acétonitrile ou le tétrahydrofuranne

Les associations ainsi obtenues, présentent en solution dans l'acétonitrile des bandes d'absorption dans le visible à 1110, 825, 742, 595, 550, 400 et 335 mμ (fig.5); les valeurs des coefficients d'extinction moléculaires correspondants aux maximums principaux à 825 et 595 mμ rapportées dans le tableau 10 sont en assez bon accord avec celles indiquées par LE GOFF compte tenu du fait que les siennes sont relatives à une formule dans laquelle il y a 2 $C^{\cdot-}$; en outre les résultats des analyses élémentaires font apparaître un excellent accord avec les valeurs théoriques correspondant à une stoechiométrie équimoléculaire (tableau 10).

Cependant ces composés présentent une bande d'absorption à 400 mμ dont la hauteur n'est pas très reproductible (fig.5) et qui est parfois accompagnée d'un épaulement à 410 mμ longueur d'onde voisine d'une bande d'absorption de C libre. Les

Fig.5- Spectre d'absorption dans le visible du
composé équimoléculaire orthophénantrolineum
N-méthylé - C

solvant: acétonitrile
épaisseur de cuve: 1 cm
concentration: $4,5 \times 10^{-5}$ mole /l.



produits pourraient donc contenir des traces de C non réduit qui ne disparaissent pas par recristallisation, mais il ne s'agit en aucun cas de composés définis analogues aux sels complexes de TCNQ.

Cation associé	Analysés			Caractéristiques spectroscopiques	
	C%	H%	N%	ϵ_{585} (b)	ϵ_{825}
QUINOLEINIUM N-METHYLE	81,26 (a) (81,35)	3,70 (3,82)	14,93 (14,83)	27 860	13 800
ACRIDINIUM N-METHYLE	82,91 (82,75)	4,06 (3,83)	13,44 (13,41)	28 000	13 500
O-PHENANTROLINIUM N-METHYLE	80,33 (80,30)	4,06 (3,63)	16,06 (16,06)	26 800	13 000

Tableau 10: Caractéristiques de dérivés salins équimoléculaires obtenus à partir de C.

(a): valeurs théoriques

(b): coefficients d'extinction moléculaire à 585 et 825 m μ , rapportés à 1 C⁻

IV - CONCLUSION

La réduction à l'état d'anion radical, par les iodures en solution, telle qu'elle a été observée sur le TCNQ peut donc se généraliser à d'autres molécules organiques qui sont des squelettes aromatiques sur lesquels sont fixés des groupes électro-attracteurs.

Cependant la réduction des composés que nous avons étudiés ne donne pas naissance à une aussi grande variété d'associations salines que celle du TCNQ. Dans la série du fluorène, le dicyano méthylène-9, tétranitro-2,4,5,7 fluorène(B) conduit, avec de bons rendements à des composés salins bien définis de stoechiométrie 1 : 1; la réduction du composé analogue trinitré en positions 2,4,7 (A) est beaucoup plus difficile: Il est néanmoins possible

.../...

d'obtenir des dérivés anions radicalaires à partir de A qui sont généralement équimoléculaires; un complexe de stoechiométrie 1 : 2 a pu être préparé avec le cation diméthyl-1,2 benzimidazolium - N.méthylé. Par ailleurs, il n'a pas été possible d'isoler les formes plus réduites AH_2 et BH_2 ce qui limite l'analogie avec le TCNQ.

Le composé C, dérivant du dibenzopentalène est facilement réductible à l'état d'anion radical par les iodures même en milieu acide; nous avons pu obtenir quelques associations salines de stoechiométrie 1 : 1 mais ces espèces sont beaucoup plus solubles que le produit non réduit ce qui ne facilite ni leur isolement, ni leur purification.

CHAPITRE III

ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES

I - INTRODUCTION

La conductivité électrique d'une substance quelconque s'exprime par la relation:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{I}{V} \frac{e}{S}$$

V est la tension appliquée à l'échantillon,

I : l'intensité qui le traverse,

e : son épaisseur,

S : l'aire d'une section perpendiculaire aux lignes de courant.

La conductivité peut dépendre de nombreux facteurs parmi lesquels il faut citer:

1- la tension appliquée.

La relation entre V et I est souvent de la forme $I = kV^n$ où n et K sont des constantes; si $n = 1$, l'échantillon suit la loi d'Ohm: la conductivité est alors indépendante de V.

2- la fréquence de la tension.

3- la température.

A l'inverse de celle des métaux, la conductivité électrique des substances organiques augmente généralement avec la température suivant une loi exponentielle du même type que celle rencontrée dans les semi-conducteurs minéraux:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E}{kT}}$$

Cette relation où T représente la température absolue et k la constante de Boltzmann permet donc de définir une énergie d'activation E.

4- la nature de l'atmosphère ambiante et les gaz adsorbés

Les mesures sont effectuées dans les meilleures conditions sur des échantillons monocristallins: la conductivité dépend alors, le plus souvent, de la direction du champ électrique par rapport au cristal (anisotropie).

Les substances organiques ne sont pas toujours aisées à obtenir sous forme de monocristaux: c'est le cas notamment de nombreux complexes par transfert de charge et des substances macromoléculaires. Il est alors nécessaire d'utiliser des poudres comprimées: la mesure de la résistance peut être effectuée en maintenant la pression appliquée sur l'échantillon pendant toute la durée des mesures ⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾ ou bien on peut réaliser une éprouvette par compression et effectuer ensuite les mesures électriques. Cette dernière technique, plus commode à mettre en oeuvre que la précédente est largement utilisée à condition de pouvoir obtenir des éprouvettes homogènes et sans fissures; par ailleurs, elle donne parfois lieu à des phénomènes de relaxation.

Nous avons étudié ainsi les variations thermiques de la conductivité en courant continu, de la plupart des composés décrits dans les chapitres précédents. Les mêmes expériences ont été faites sur des monocristaux dans tous les cas où l'on a pu obtenir des échantillons de dimensions suffisantes.

Cependant, la connaissance des paramètres σ_0 et E de la loi $\sigma = \sigma_0 \exp(-E/kT)$ ne donne qu'une idée sur les propriétés globales de conductivité des échantillons; elle ne renseigne pas sur la nature des porteurs de charge, leur concentration dans le milieu, leur mobilité.

La conductivité peut en effet s'écrire:

$$\sigma = \sum_{i=1}^{i=n} (Z_i e) n_i \mu_i$$

si elle résulte de différentes espèces de porteurs, chacune étant caractérisée par sa charge $Z_i e$, sa concentration n_i , sa mobilité μ_i ; cette relation suppose en outre les différents types de porteurs de charge sans interaction les uns avec les autres.

.../...

Pour obtenir des renseignements supplémentaires, il est nécessaire de faire appel à d'autres études physiques parmi lesquelles il faut citer l'effet Hall et les effets thermoélectriques.

- l'effet Hall résulte de l'application d'un champ magnétique perpendiculairement au champ électrique: on observe alors, dans la troisième direction de l'espace une différence de potentiel dont l'étude peut donner des renseignements sur le signe et la mobilité des porteurs de charge. L'interprétation de ces expériences est facilitée si elles sont faites sur des échantillons monocristallins.
- l'effet Seebeck se traduit par l'apparition d'une force électromotrice lorsque deux points d'un échantillon sont portés à des températures différentes T_1 et T_2 . Le coefficient de Seebeck $Q = \frac{V_1 - V_2}{T_1 - T_2}$ mesure la tendance des porteurs de charge à passer de la jonction chaude à la jonction froide: son signe indique celui des porteurs majoritaires.

Nous avons ^{mesuré} les coefficients Q sur la plupart des composés décrits aux chapitres précédents et l'un d'entre eux a fait l'objet d'une expérience qui a permis de mettre en évidence un effet Hall (29).

II - ELABORATION DES ECHANTILLONS

1° - Monocristaux

a) Généralités. La plupart des composés salins qui ont été décrits dans les chapitres précédents et particulièrement les sels complexes de TCNQ peuvent être considérés comme stables en solution dans l'acétonitrile; ils sont cristallisables dans ce solvant, la variation de leur solubilité en fonction de la température est assez importante.

D'autre part, tous ces composés ne sont pas stables thermiquement. Ils ne fondent pas et ne sont pas sublimables; la seule technique à laquelle on puisse faire appel pour élaborer des monocristaux est donc la cristallisation à partir de solutions.

.../...

Sans entrer dans des considérations approfondies de cristallogénèse, indiquons que celle-ci implique deux processus distincts: la germination et la croissance qui voient tous deux leur vitesse augmenter en fonction du taux de sursaturation de la solution et qui apparaissent comme antagonistes dans la mesure où l'on doit limiter la germination pour favoriser la croissance ⁽³⁰⁾.

Cette dernière dépend de deux facteurs ⁽³¹⁾:

- transfert de matière de la solution au germe,
- intégration d'une nouvelle particule sur le cristal en cours de développement.

Il résulte donc que le contrôle du taux de sursaturation est fondamental et qu'une agitation du milieu est favorable à la croissance.

b) Sélection des composés: La première étape a consisté à sélectionner parmi tous les composés décrits précédemment ceux qui, lors de leur préparation ou de leur recristallisation donnaient des microcristaux bien formés susceptibles de servir de germes pour des expériences ultérieures. Ces essais ont été conduits le plus souvent par refroidissement lent ou par évaporation de solutions dans l'acétonitrile; d'autres solvants ont également été essayés notamment le nitrométhane, le tétrahydrofurane, le diméthylformamide. Nos efforts ont particulièrement porté sur les sels doubles les plus conducteurs du TCNQ décrits dans les tableaux 2 et 3, chapitre I. Certains d'entre eux se présentent sous forme d'aiguilles d'apparence monocristalline notamment les composés renfermant les cations suivants: quinoléinium N-méthylé, ortho-phenantrolinium N-méthylé, Méthyl-1 benzimidazolium N-méthylé et N-éthylé, diméthyl-1,2 benzimidazolium N-méthylé. Nous avons donc retenu ces composés pour les expériences de croissance, auxquels il faut ajouter les dérivés de la triéthylamine, de la diéthylcyclohexylamine et le sel simple phénazinium N-méthylé. Les autres sels simples de TCNQ et des polynitrofluorènes (composés A et B du Chapitre II) beaucoup moins conducteurs n'ont pas fait l'objet d'essais aussi systématiques.

.../...

c) Croissance des cristaux . A cette fin ,de nombreux types d'appareillages ont été décrits; (³²) la plupart s'appliquent d'ailleurs à des sels minéraux en solution aqueuse.

Nous avons adopté un dispositif par abaissement de la température, le solvant utilisé étant l'acétonitrile anhydre. Afin d'éviter une germination incontrôlée, le taux de sursaturation doit demeurer très faible, inférieur à 0,5 degré; la température est donc diminuée très progressivement (0,2 à 0,5 degré par jour). Dans ces conditions une expérience se prolonge de huit à quinze jours et il est nécessaire de maintenir les solutions sous atmosphère inerte (argon ou hélium) afin de freiner leur décomposition (brunissement des solutions). Dans une première étape un germe sélectionné est suspendu dans une petite cellule de volume 15 ml, elle-même disposée à l'intérieur d'une enceinte thermostatée. Cette première phase permet d'obtenir un petit cristal à partir d'un germe sans consommer trop de produit. La même opération est ensuite répétée dans un montage de plus grande capacité (500 ml à 1 l) en utilisant comme germe le cristal précédemment isolé; celui-ci est suspendu dans la solution mère par un arbre animé d'un mouvement de rotation alternatif. Les expériences sont arrêtées lorsqu'on observe une prolifération de germes parasites (généralement sur les parois du récipient) ou un début de décomposition des solutions.

d) Résultats obtenus . Nous avons pu obtenir des cristaux de belles dimensions dans le cas des sels complexes triéthylammonium(TCNQ)₂ (maximum 30 x 10 x 1mm; ces cristaux restent fragiles à cause de leur faible épaisseur) et méthyl-1 éthyl-3 benzimidazolium (TCNQ)₂ (maximum 10 x 6 x 5 mm). Les autres composés sélectionnés énumérés plus haut n'ont pas donné les résultats espérés: en effet même en disposant d'un petit germe bien formé, nous n'avons jamais pu le faire croître sans que vienne se greffer dessus une germination parasite donnant naissance à une sorte "d'oursin" au lieu d'un monocristal; ceci est vraisemblablement dû au fait que pour ces espèces on ne peut pas trouver de zone dans laquelle la vitesse de croissance l'emporte sur celle de germination.

.../...

Les monocristaux obtenus ont été examinés au microscope afin d'éliminer ceux qui présentaient des défauts macroscopiques de structure. (macles par exemple).

Une étude préliminaire aux rayons X a donné les résultats suivants *:

complexe triéthylammonium-(TCNQ)₂ : TEA(TCNQ)₂

maille triclinique caractérisée par les paramètres suivants (obtenus après affinement par la méthode des moindres carrés)

$$\begin{array}{ll} a = 13,61 \pm 0,02 \text{ \AA} & \alpha = 104^{\circ}40' \pm 30' \\ b = 14,14 \pm 0,02 \text{ \AA} & \beta = 110^{\circ}20' \pm 30' \\ c = 7,84 \pm 0,01 \text{ \AA} & \gamma = 86^{\circ}20' \pm 30' \end{array}$$

Les cristaux appartiendraient à la classe de symétrie $\bar{1}$ donc centrée, le volume de la maille est $V = 1369,5 \text{ \AA}^3$ ce qui donne une densité $d = 1,23$ avec $Z = 2$ motifs TEA(TCNQ)₂ par maille. La densité mesurée expérimentalement ($d = 1,22 \pm 0,01$) est en accord satisfaisant avec la précédente.

complexe méthyl-1 éthyl-3 benzimidazolium -(TCNQ)₂.

Valeur approximative des paramètres de la maille triclinique (sans affinement de celle-ci)

$$\begin{array}{ll} a = 9,2 \text{ \AA} & \alpha \approx 100^{\circ} \\ b = 16,4 \text{ \AA} & \beta \approx 119^{\circ} \\ c = 13,1 \text{ \AA} & \gamma \approx 92^{\circ} \end{array}$$

l'accord entre la densité calculée en prenant $Z = 2$ et la valeur expérimentale n'est pas bon; cela est sans doute dû à l'imprécision sur les paramètres, particulièrement sur les angles.

2°- Eprouvettes comprimées

Cette technique de mesure largement utilisée dans le domaine des composés organiques (polymères notamment) demeure très discutée particulièrement dans le cas de substances cristallines, il

* résultats dûs à l'obligeance de Monsieur A.COURTOIS du Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de la Faculté des Sciences de NANCY (Professeur A.PROTAS) auxquels nous exprimons nos vifs remerciements.

est donc nécessaire de s'entourer de précautions et de bien préciser les conditions d'expérimentation.

La mise en forme des échantillons a été effectuée à l'aide de moules à pastiller de marque R.I.C. en acier inoxydable et qui sont destinés à la spectroscopie infra-rouge. Pour des raisons qui seront discutées plus loin, nous avons utilisé deux types de moules: l'un permet d'obtenir des disques de 13 mm de diamètre sous des forces pouvant aller jusqu'à 13 T., l'autre des barreaux rectangulaires de 15 x 3 mm sous des forces pouvant aller jusqu'à 4 T.

L'éprouvette obtenue à l'issue de la première mise en forme est généralement fissurée: elle est rebroyée à l'aide d'un mortier en agathe puis comprimée à nouveau. Il est parfois nécessaire de répéter cette opération plusieurs fois pour obtenir un échantillon non fissuré, celui-ci présente alors un aspect brillant et lisse analogue à un monocristal. Le rebroyage peut aussi avoir pour conséquence d'éliminer d'éventuels effets d'anisotropie qui résulteraient de l'orientation non statistique des microcristaux dans le pot à pastiller lors de la première mise en forme (les produits se présentent souvent sous la forme d'aiguilles ce qui peut faciliter une orientation préférentielle). Toutes les mesures ont donc été effectuées sur des échantillons pastillés au moins deux fois.

Un problème important qui se pose au moment de la préparation des éprouvettes est celui du conditionnement préalable des échantillons polycristallins: en effet une fois l'éprouvette mise en forme, les échanges avec le milieu dans lequel elle est placée ne se font que très lentement. Généralement les échantillons ont été séchés sous vide primaire (10^{-1} mmHg) à des températures comprises entre 40 et 80°C afin d'éliminer le solvant de recristallisation et éventuellement la vapeur d'eau atmosphérique. La pression de pastillage n'influe pas sur la résistance des éprouvettes si elle est supérieure à 5 t/cm² environ; nous avons travaillé sous des pressions de 10 t/cm² ce qui correspond à des forces appliquées sur le piston, de 10 t. dans le cas des disques

.../...

de diamètre 13 mm et de 3,6 T. dans le cas des barreaux. En respectant ces différentes conditions: rebroyage, conditionnement et pression appliquée, la reproductibilité des mesures est satisfaisante.

D'autre part, la non dépendance de la résistance en fonction de la pression de mise en forme n'est pas en contradiction avec les résultats de SAMARA, AUST et DRICKAMER⁽³³⁾, ni avec ceux d'auteurs japonais⁽³⁴⁾ car ils opèrent dans des conditions différentes des nôtres, laissant la pression appliquée sur l'échantillon pendant toute la durée des mesures.

Le fait de comprimer un échantillon peut entraîner des tensions dans le réseau cristallin; lorsqu'on cesse d'appliquer la pression, l'échantillon évolue et atteint un état stable qui peut dépendre de la température à laquelle il est maintenu: c'est le phénomène de relaxation déjà observé sur des colorants⁽³⁵⁾; dans ces conditions la valeur de la conductivité n'a un sens que si l'on indique la température de relaxation. Ce phénomène est le plus souvent négligeable dans nos échantillons: on le rencontrera toutefois pour certains sels simples de TCNQ.

III - DISPOSITIFS DE MESURE

1°- Cellule à contact de mercure (disques comprimés)

La méthode la plus simple pour étudier la conductivité d'un échantillon consiste à l'insérer dans un circuit électrique à l'aide de deux électrodes ou contacts. La résistance des disques comprimés pouvant descendre jusqu'à quelques dixièmes d'Ohm (sels complexes de TCNQ) le problème de ces contacts est fondamental: ils ne doivent pas introduire de résistances parasites. Il a été résolu de façon satisfaisante en utilisant une cellule de mesure analogue à celle décrite par L.T.YU⁽³⁶⁾ dans laquelle l'éprouvette est un disque de 13 mm de diamètre et où les acheminements de courant sont assurés par du mercure lequel joue également le rôle de bain thermostatique (fig.6). Il permet en outre d'éliminer les courants superficiels qui pourraient prendre naissance sur la tranche des éprouvettes et interdit tout échange de matière (de vapeur d'eau par exemple) entre l'échantillon et l'atmosphère ambiante.

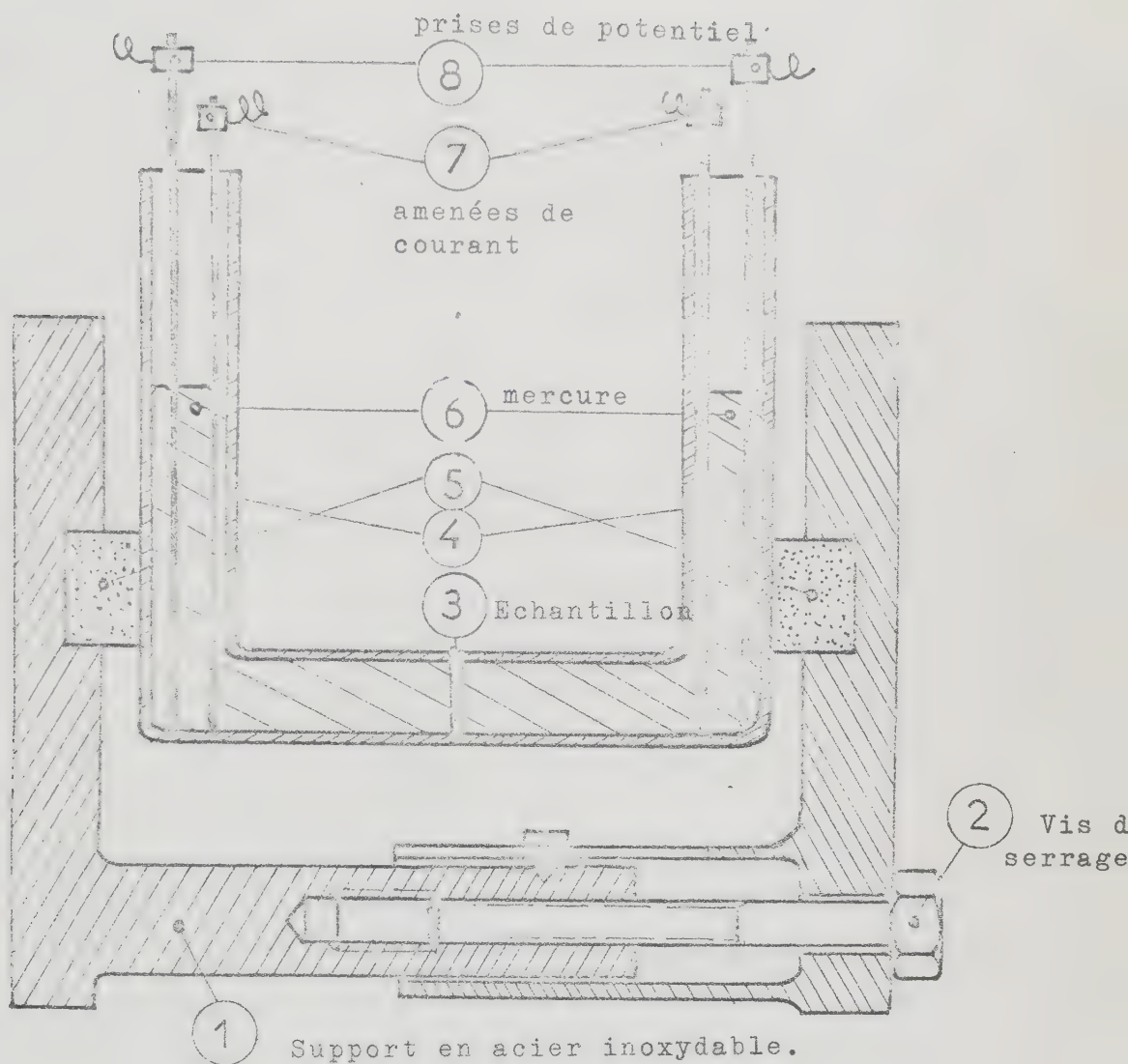


Fig.6-Cellule de mesure de conductivité avec contacts de mercure (modèle décrit par L.T.YU)

- (1) - Support en acier inoxydable.
- (2) - Vis de serrage.
- (3) - Echantillon.
- (4) - Tubes de pyrex coudés
- (5) - Tampons en liège
- (6) - Mercure
- (7) - Amenées de courant
- (8) - Prises de potentiel.

Le bain de mercure dans lequel l'ensemble est immergé n'est pas représenté.

La loi d'Ohm est suivie si l'intensité reste inférieure à 500 mA environ; cette limite est imposée par le comportement mécanique des pastilles qui sont endommagées (fissures ou boursouflures) par le passage de courants de plus forte intensité. On est donc amené à utiliser deux montages différents; lorsque les échantillons sont assez résistants ($10^6 \Omega$ et plus) la cellule est insérée directement dans un circuit électrique (figure 7a) qui comprend une alimentation stabilisée et un appareil de mesure d'intensité. Lorsque les échantillons sont assez conducteurs, le courant qui les traverse est limité en introduisant en série dans le circuit une résistance étalon: on mesure alors la tension aux bornes de la cellule à l'aide d'un microvoltmètre (fig.7b).

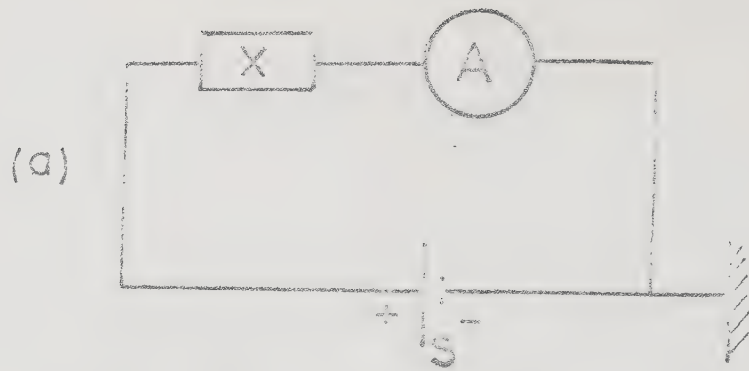
Le point de solidification du mercure et sa tension de vapeur élevée restreignent son domaine d'utilisation; pratiquement nous avons limité l'emploi de cette cellule entre -30 et $+60^\circ\text{C}$ et cherché d'autres dispositifs permettant d'étendre le domaine d'investigation surtout vers les basses températures. En effet, si l'intervalle ci-dessus est satisfaisant pour des semi-conducteurs dont les énergies d'activation sont assez grandes (quelques dixièmes d'électron-volt) il n'en est plus de même lorsque celles-ci sont faibles (inférieures à $0,05$ eV): la variation relative de la résistance ne dépasse pas 30% entre -30 et $+60^\circ\text{C}$.

2°- Cellule à quatre électrodes (barreaux comprimés)

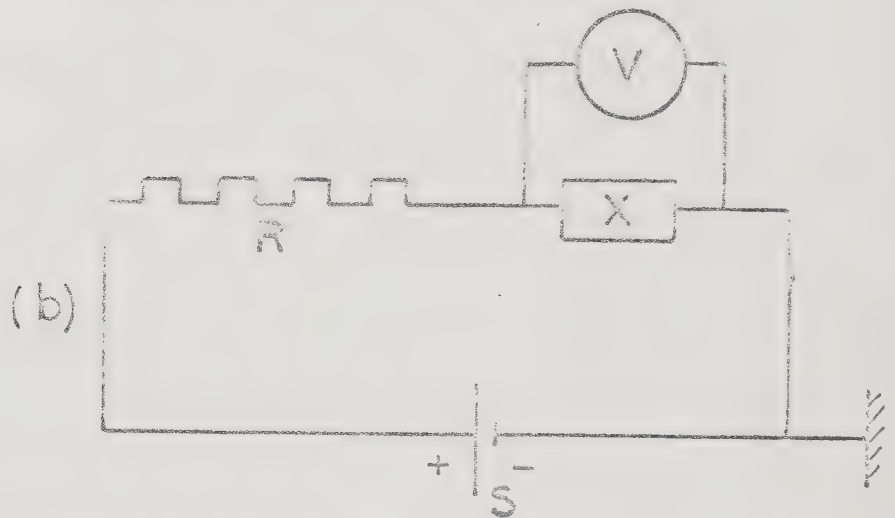
En conservant la méthode précédente à deux électrodes, on peut envisager de remplacer les contacts de mercure par des métaux à l'état de suspension (laques d'or ou d'argent), du graphite colloïdal, des contacts métalliques réalisés par évaporation sous vide; cette dernière solution semble la meilleure car l'éprouvette n'est souillée par aucun solvant au moment de la réalisation des électrodes. Nous l'avons essayée sur des produits très conducteurs en utilisant des électrodes d'argent évaporées sous vide secondaire sur les deux grandes faces d'un disque comprimé*: les résultats

.../...

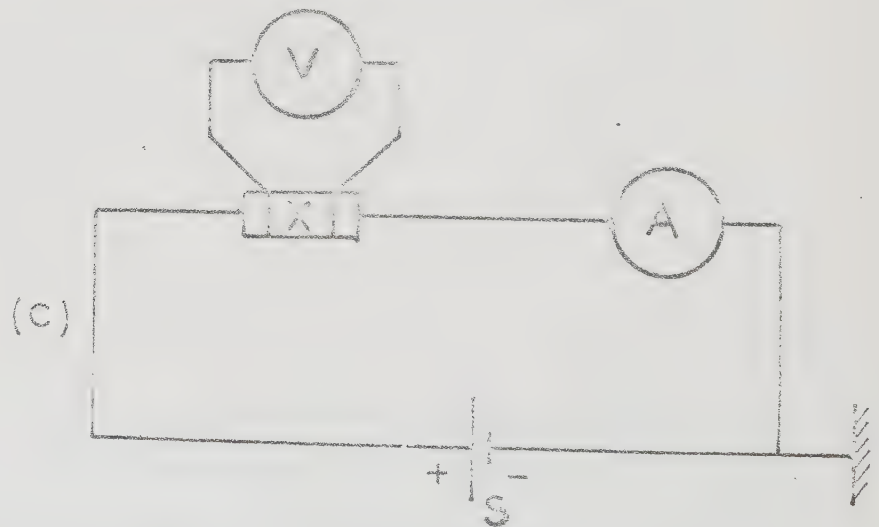
* Cet essai a été réalisé au Laboratoire de Monsieur le Professeur PARROD, (Centre de Recherches sur les Macromolécules à STRASBOURG), que nous tenons à remercier ici, ainsi que Monsieur J.P.ROTH.



(a) Mesure des grandes résistances



(b) Mesure des faibles résistances



(c) Mesure par la méthode à quatre électrodes.

Fig.7- Schéma des différents circuits électriques

Fig.7 - Schéma des différents circuits électriques

(a) - Mesure des grandes résistances

X = échantillon

S = source de tension continue (alimentation stabilisée FONTAINE , type 5010.)

A = appareil de mesure de faibles intensités
électromètre KEITHLEY type 610 BR fonctionnant en ampèremètre .

(b) - Mesure des faibles résistances

R= résistance étalon (de $10\ \Omega$ à $10^7\ \Omega$)

V= voltmètre électronique S.E.N. type J 100 E.

(c) - Mesure par la méthode à quatre électrodes.

différait sensiblement de ceux obtenus avec la cellule à mercure. Des essais ultérieurs avec différentes laques à l'argent se sont avérés encore plus mauvais.

Le problème des contacts ne pouvant être résolu de façon satisfaisante à cause de la faible résistance des éprouvettes, nous avons été amené à réaliser un montage s'inspirant de la méthode dite des "quatre pointes" dans laquelle on réalise quatre électrodes appliquées sur la surface de l'échantillon, deux d'entre elles servent d'amenées de courant, les deux autres de prises de tension; il passe donc dans ces dernières un courant négligeable.

Ce montage peut être réalisé sur un échantillon de forme quelconque mais d'assez grande surface: il est plus commode d'utiliser un barreau sur lequel les deux petites faces constituent les amenées de courant; on limite ainsi la conductivité superficielle; les prises de potentiels sont réalisées à l'aide de deux petits fils d'argent soudés à l'éprouvette par deux traits de laque de ce même métal parallèles aux petites faces (fig.9).

La cellule de mesure réalisée à partir de ce principe (fig.8 et 9) permet de suivre les variations thermiques de la résistance des éprouvettes entre 77°K (azote liquide) et la température de décomposition des produits. Le barreau est placé dans une cavité creusée dans un bloc de laiton qui constitue une amenée de courant; l'autre électrode (contact mobile) est encastrée dans un morceau de téflon, le fond de la cavité est recouvert d'une feuille de ce même matériau. Le bloc de laiton est relié par des tiges à un couvercle en chlorure de polyvinyle, l'étanchéité des passages électriques à travers le couvercle est assurée par de l'araldite. L'ensemble est placé dans un tube de pyrex dans lequel on peut faire le vide. Le chauffage de la cellule est effectué par un élément thermocoax type ZEZ (ainsi seule la partie enroulée dans le bloc de laiton est le siège d'un dégagement de chaleur important). La température du bloc est mesurée à l'aide d'un thermocouple thermocoax chromel-alumel.

L'échantillon subit d'abord plusieurs cycles thermiques sous vide de 10^{-1} mmHg entre la température ambiante et une température choisie en fonction des conditions de décomposition du produit

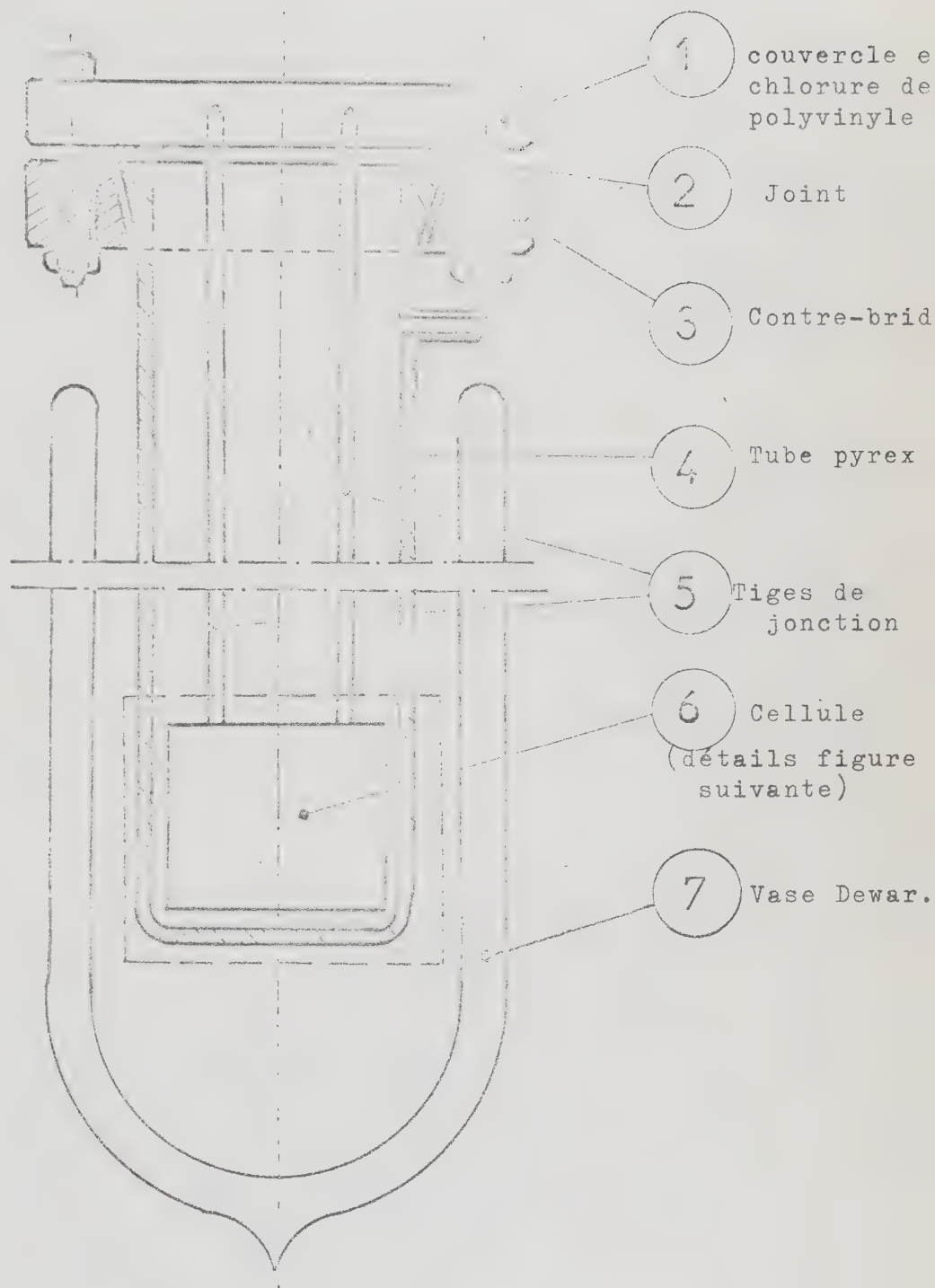


Fig.8- Cellule de mesure à quatre électrodes.

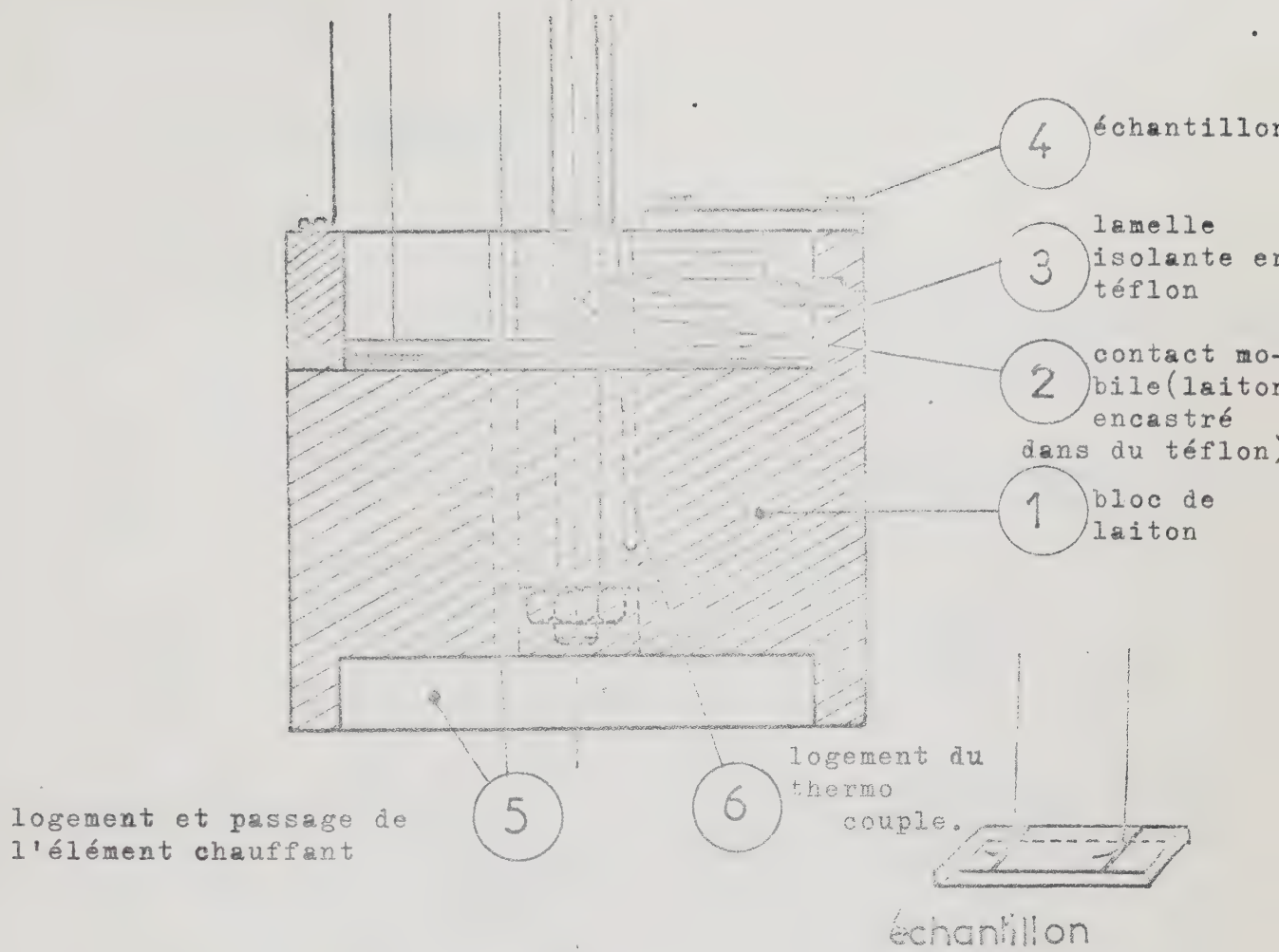


Fig.9- Cellule de mesure à quatre électrodes (détails)
(échelle approximative:2)

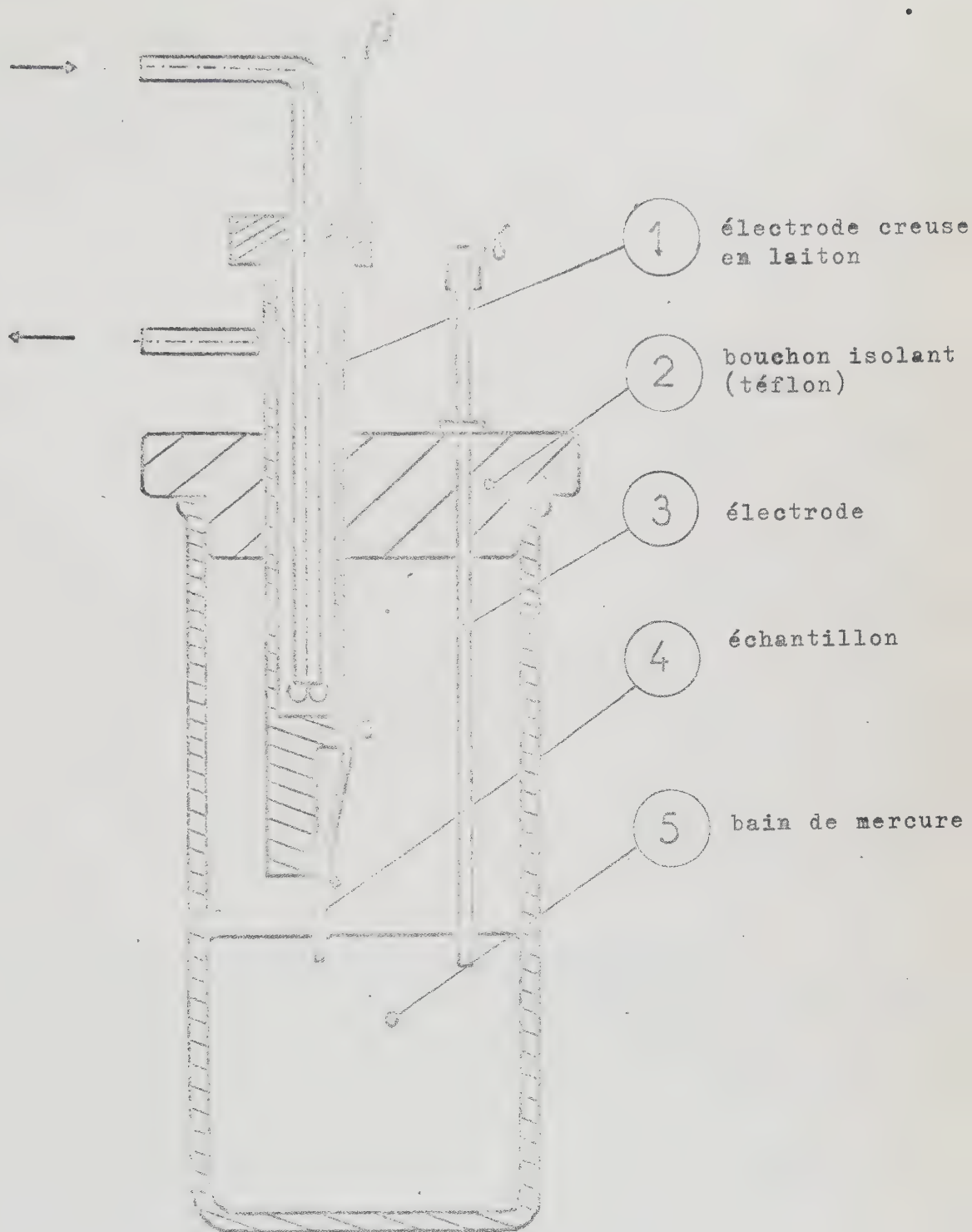


Fig.10- Dispositif de mesure de l'effet Seebeck
au voisinage de la température ambiante.

étudié; généralement, un seul cycle est nécessaire. On admet ensuite de l'hélium dans la cellule et le tube de pyrex est plongé dans un vase DEWAR contenant de l'azote liquide; en modifiant la tension appliquée à l'élément chauffant, on peut obtenir des températures comprises entre 77°K et 300°K ; le rôle de l'hélium est d'assurer un temps de mise en équilibre rapide pour un régime de chauffe donné. Il convient de prendre quelques précautions pour que l'éprouvette soit en équilibre thermique avec le bloc de laiton: la cavité est recouverte d'une feuille de plastique laissant juste le passage des fils d'argent.

Ce montage est utilisé dans le cas des composés les plus conducteurs pour lesquels l'énergie d'activation est inférieure à $0,10\text{ eV}$. alors la résistance de l'éprouvette à 77°K reste inférieure à $10^6\ \Omega$ et on peut utiliser un montage électrique simple (Fig. 7c) avec un milliampèremètre et un microvoltmètre.

Ce dernier montage ne permet pas d'évaluer les conductivités avec autant de précision que le précédent par suite de la difficulté de réaliser des traits fins de laque d'argent.

Les deux montages que nous avons utilisés se complètent donc: la cellule à mercure permet une mesure précise de la conductivité et l'étude de ses variations au voisinage de la température ambiante; lorsque cet intervalle est trop faible pour donner une idée nette du comportement du matériau, l'étude a été complétée par des mesures à basse température.

3°-Cas des monocristaux - Mesure de l'effet Seebeck

Les cristaux obtenus se présentant sous forme parallélépipédique la mesure de leur résistance à température ambiante peut se faire simplement en peignant avec de la laque à l'argent deux électrodes sur deux faces parallèles du cristal, l'alimentation étant réalisée par deux fils du même métal; L'ensemble est placé dans un circuit de mesure analogue à celui de la figure 7b. La loi d'Ohm est suivie, mais les cristaux ne supportent que des intensités très faibles, inférieures à 100 mA par cm^2 environ, sinon ils deviennent très fragiles et se brisent spontanément. L'inégalité des résistances dans les trois directions fait que, si ce montage simple est satisfaisant dans deux d'entre elles, il ne l'est pas

dans le sens de la plus grande conductivité (correspondant aux électrodes placées sur les deux petites faces du cristal). Le problème a été résolu en plaçant l'une des extrémités de l'échantillon dans un bain de mercure servant de borne d'alimentation et dont le niveau est réglable. En faisant varier celui-ci, on modifie la résistance d'une quantité proportionnelle à la partie de l'échantillon qui a été immergée et le contact supérieur constitué par une électrode de laiton est éliminé; il ne faut pas, cependant que les variations de résistance consécutives au changement du niveau du mercure soient trop faibles par rapport à la résistance totale. Les cellules ainsi constituées sont intercalées dans un circuit de mesure analogue à celui de la fig.7b.

Ce dispositif qui permet d'étudier les résistances au voisinage de la température ambiante dans le sens de la longueur des monocristaux peut également être utilisé pour évaluer l'effet Seebeck. Il suffit pour cela de placer la partie inférieure de la cellule (contact de mercure) dans un bain thermostaté, et de maintenir l'électrode supérieure à une température différente par une circulation de fluide (fig.10). En substituant un barreau comprimé à un monocristal, on peut ainsi mesurer les constantes Seebeck au voisinage de la température ambiante sur n'importe quel échantillon.

Enfin, les monocristaux peuvent être étudiés par la cellule à quatre électrodes décrite précédemment. Cela ne se fait pas, toutefois, sans difficultés car ceux-ci ne se présentent pas toujours sous ^{une} forme très favorable et les tentatives effectuées pour les usiner par des procédés mécaniques ont échoué par suite de leur fragilité.

IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX -

1°-T.C.N.Q. sels simples .

Les variations thermiques des conductivités d'échantillons polycristallins étudiées entre -30 et +60°C avec la cellule à contacts de mercure, permettent de définir des énergies d'activation (E) dont les valeurs, ainsi que celles des conductivités à

25°C (σ_{25}) et des constantes Seebeck (Q) au voisinage de la température ambiante sont rassemblées dans le tableau 11.

Les produits sont étudiés bruts de préparation (réaction d'échange avec Li^+TCNQ^- dans l'alcool) ou après recristallisation dans l'acétonitrile; l'absence de TCNQ libre est contrôlée par l'examen du spectre d'absorption dans la zone 390-430 mμ et par les valeurs du rapport r défini au chapitre I. La recristallisation n'influe pas sur les propriétés électriques si r n'est pas modifié.

La précision sur les énergies d'activation est voisine de 5 %; les conductivités sont reproductibles à 20% près environ; cependant, il convient de préciser la signification des chiffres reportés dans le tableau 11. En effet, on observe des phénomènes de relaxation particulièrement avec les cations ortho-phénantrolium N-alkylés et méthyldiéthylcyclohexylammonium (fig.11), la conductivité indiquée correspond à la valeur d'équilibre à 25°C déterminée par la position de l'asymptote; cette valeur se confond pratiquement avec celle donnée par la courbe de variations thermiques après plusieurs cycles rapides entre +60°C et l'ambiante.

Les différentes espèces se placent de façon sensiblement linéaire si on représente les énergies d'activation en fonction des conductivités en adoptant une échelle logarithmique pour celles-ci (fig.12: les sels simples de TCNQ sont symbolisés par des croix). Cette observation et le fait que les porteurs majoritaires restent les mêmes semblent montrer que les conductivités sont de même nature dans toute cette série de composés.

Le sel simple dans lequel TCNQ^- est associé au cation phénazinium N-méthylé, déjà étudié par ailleurs (^{9,38}) présente des propriétés électriques différentes qui se rapprochent beaucoup de celles de certains sels complexes: conductivité élevée, voisine de $1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$; énergie d'activation très faible (0,02 eV), constante Seebeck négative et très faible en valeur absolue.

Fig. 11-

Evolution de la conductivité à 25°C après mise en forme des éprouvettes (relaxation)

X : 0.phénantroline N-méthylé-TCNQ.

Δ : 0.phénantroline N-éthylé - TCNQ.

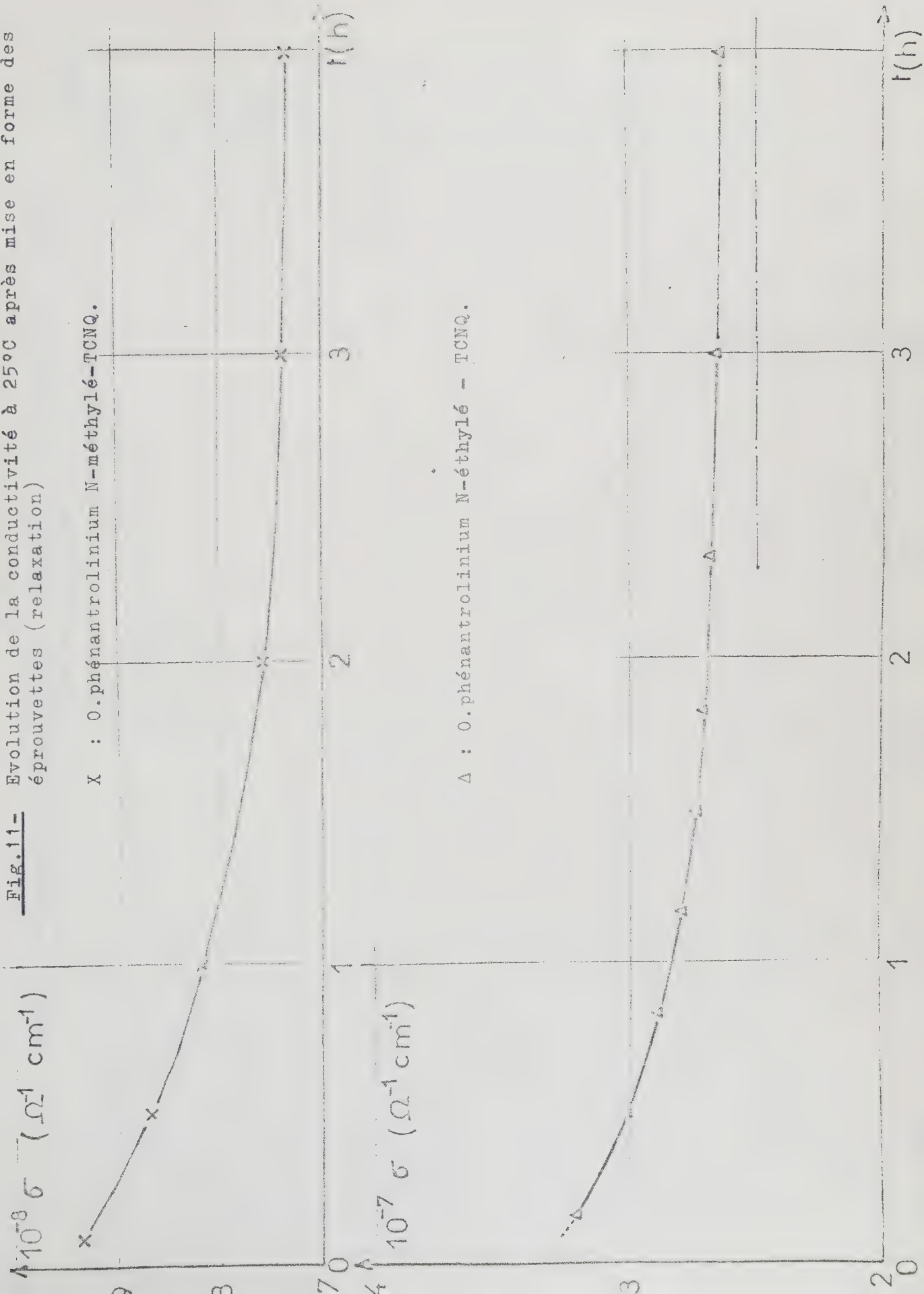
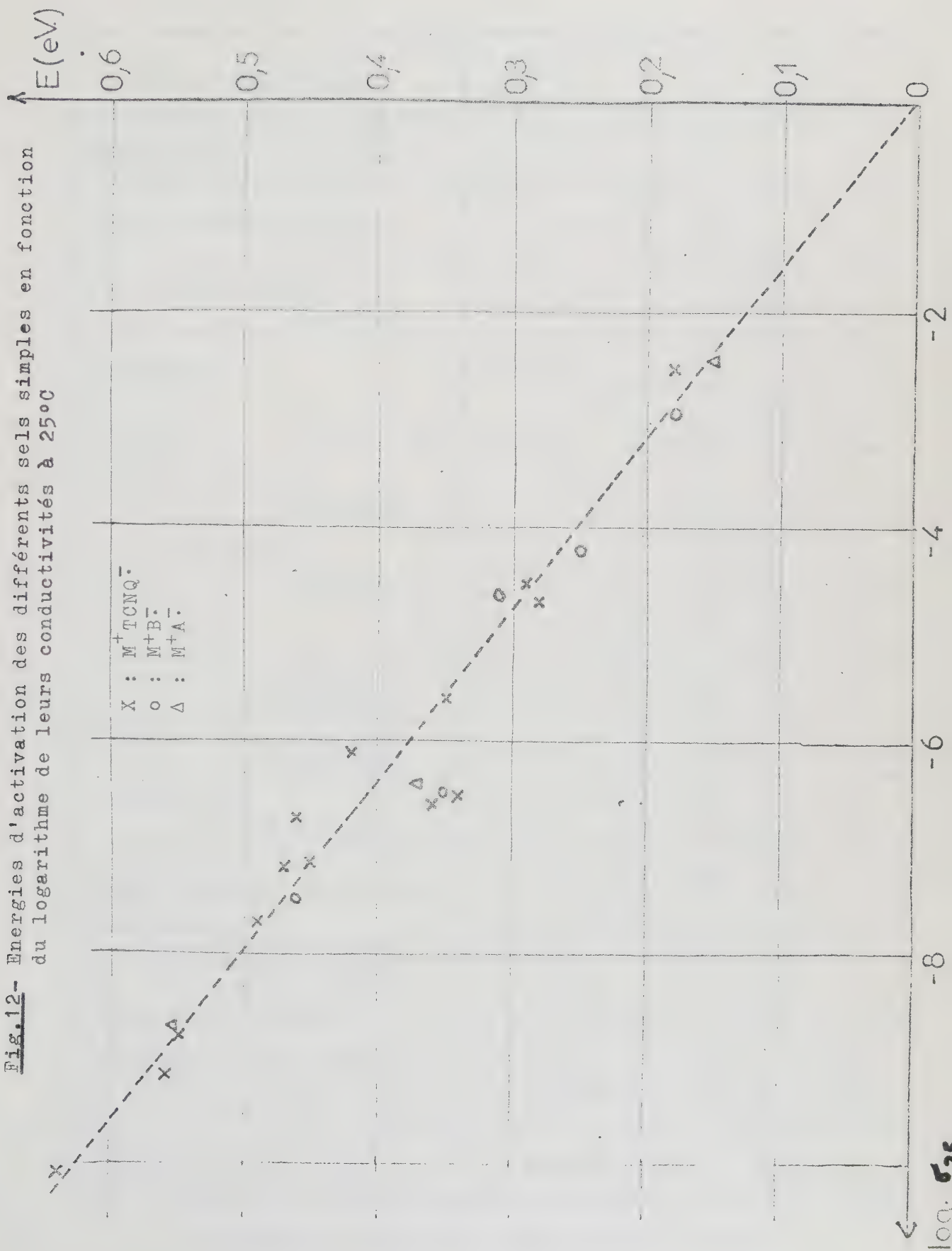


Fig.12- Energies d'activation des différents sels simples en fonction du logarithme de leurs conductivités à 25°C



Nature du cation	$\sigma_{25^{\circ}\text{C}}$ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	E (eV)	Q (mV/d $^{\circ}\text{C}$)
Diéthylcyclohexylammonium	$3,0 \times 10^{-7}$	0,34	+ 1,1
Méthyl-diéthylcyclohexyl- ammonium	$2,0 \times 10^{-8}$	0,49	+ 1,3
Triéthylcyclohexyl - ammonium	$1,9 \times 10^{-7}$	0,46	+ 1,1
Pyridinium	3×10^{-5}	0,29	+ 0,5
Acridinium	2×10^{-5}	0,28	+ 0,2
O.phénantroline N-méthylé	7×10^{-8}	0,45	+ 0,6
O.phénantroline N-éthylé	$2,5 \times 10^{-7}$	0,36	+ 0,7
Imidazolium	3×10^{-3}	0,18	+ 0,6
Méthyl-1 benzimidazolium N-méthylé	$6,7 \times 10^{-8}$	0,47	+ 1,1
Méthyl-1 benzimidazolium N-éthylé	$1,7 \times 10^{-9}$	0,55	+ 1,1
Diméthyl-1,2 benzimidazolium	8×10^{-8}	0,40	+ 0,3
Diméthyl-1,2 benzimidazolium N-méthylé	7×10^{-10}	0,56	-
Diméthyl-1,2 benzimidazolium N-éthylé	9×10^{-11}	0,64	-
Bi-(diméthyl-1,2 N-méthyl Benzimidazolium)-5,5'	5×10^{-7}	-	-
Benzothiazolium N-méthylé	$2,6 \times 10^{-6}$	0,35	+ 0,6
Benzothiazolium N-éthylé	8×10^{-7}	0,42	+ 0,6
Méthyl-2 Benzothiazolium N-méthylé	2×10^{-8}	-	-

Tableau 11- Propriétés électriques des sels
simples de TCNQ.

2°- T.C.N.Q. sels complexes

a/ Résultats obtenus sur monocristaux

Les associations de stoechiométrie 1 : 2 avec les cations Triéthylammonium (T.E.A.) et Méthyl-1 benzimidazolium N- éthylé ont pu être étudiées à l'état monocristallin.

• α -Anisotropie de conductivité

Nous désignons par σ la valeur de la conductivité exprimée en mho/cm mesurée à température ambiante sur un disque comprimé et par σ' , σ'' , σ''' les valeurs relatives aux trois systèmes de faces parallèles d'un monocristal.

$$\begin{array}{l} \text{TEA(TCNQ)}_2 \\ \left\{ \begin{array}{l} \text{Nous avons obtenu les résultats suivants:} \\ \sigma = 0,15 \quad ; \quad \sigma' = 3,3 \quad ; \quad \sigma'' = 3 \times 10^{-2} \quad ; \quad \sigma''' = 1,4 \times 10^{-3} \\ \text{Résultats de SIEMONS } (^{39}) \\ \sigma = 5 \times 10^{-2} \quad ; \quad \sigma' = 4,0 \quad ; \quad \sigma'' = 4 \times 10^{-2} \quad ; \quad \sigma''' = 1 \times 10^{-3} \end{array} \right. \end{array}$$

l'accord avec SIEMONS est assez bon sur le monocristal.

Méthyl-1 benzimidazolium N- éthylé (TCNQ)₂

$$\sigma = 0,56 \quad ; \quad \sigma' = 6,7 \quad ; \quad \sigma'' = 4,3 \times 10^{-2} \quad ; \quad \sigma''' = 2,3 \times 10^{-3}$$

Si une éprouvette comprimée est considérée comme un échantillon polycristallin dans lequel les cristallites élémentaires sont orientés au hasard, sa conductivité devrait être la moyenne des valeurs observées sur le monocristal, soit:

$$\sigma = \frac{\sigma' + \sigma'' + \sigma'''}{3}$$

Ce résultat est obtenu avec un modèle "sandwich" (trois couches en parallèle) qui traduit le fait que le courant passe essentiellement dans le sens de la plus grande conductivité des microcristaux. Comme σ'' et σ''' sont négligeables par rapport à σ' , on peut écrire $\sigma \approx \frac{\sigma'}{3}$ ce qui donne numériquement $\sigma = 1,1$ pour le premier composé et $\sigma = 2,2$ pour le second. L'écart avec les valeurs expérimentales n'est pas énorme, le modèle en sandwich est beaucoup plus satisfaisant qu'un modèle en série qui amène à faire la moyenne des résistivités et par suite à écrire $\sigma \approx 3 \sigma'''$.

• β - Energies d'activation

Nous avons effectué les variations thermiques dans le sens

de la grande dimension des cristaux (σ') à l'aide du montage servant à l'étude de l'effet Seebeck et de la cellule à quatre électrodes.

Résultats obtenus : T.E.A. (TCNQ)₂

Il apparaît une discontinuité dans les variations au voisinage de la température ambiante .

$$\begin{cases} T < 300^\circ\text{K} & E = 0,18 \text{ eV (jusqu'à } -79^\circ\text{C)} \\ T > 300^\circ\text{K} & E = 0,12 \text{ eV} \end{cases}$$

SIEMONS qui a étudié ce produit jusqu'à la température de l'azote liquide indique une énergie d'activation unique et isotrope de 0,14 eV; il est vraisemblable que l'accident que nous avons constaté apparaît peu important lorsqu'on descend jusqu'à 77°K ce que notre montage ne nous a pas permis.

Méthyl-1 benzimidazolium N-éthylé (TCNQ)₂

$$\begin{cases} E = 0,08 \text{ eV (montage effet Seebeck)} \\ E = 0,095 \text{ eV (cellule à quatre électrodes)} \end{cases}$$

La première valeur a été déterminée sur un intervalle restreint au voisinage de la température ambiante, la deuxième par des variations thermiques jusqu'à la température de l'azote liquide.

• χ -Effet Seebeck

Les valeurs des constantes Seebeck mesurées sur les deux espèces au voisinage de la température ambiante selon la grande dimension d'un cristal sont voisines de 50 $\mu\text{V}/^\circ$ et sont de signe négatif.

b/ Résultats obtenus sur poudres comprimées
(tableaux 12,13,14).

Les variations thermiques ont été effectuées jusqu'à la température de l'azote liquide sur les espèces les plus conductrices, dans un intervalle plus restreint pour les autres. Dans la quasi totalité des cas on peut définir une seule énergie d'activation dans tout le domaine exploré; sa valeur ainsi que celle de la conductivité à 25°C sont obtenues avec une précision égale ou supérieure à celle indiquée à propos des sels simples si les précautions de mise en forme déjà signalées sont prises (rebroyage notamment).

Nature du cation	$\sigma_{25^\circ\text{C}}$ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	E (eV)	Q ($\mu\text{V}/\text{d}^\circ$)
Triéthylammonium	0,15	(0,12 T>300°K 0,18 T<300°K)	-50
Diéthylcyclohexylammonium (forme I) (a)	0,14	(0,19 T>300°K 0,27 T<300°K)	-60
Méthyl-diéthylcyclohexyl ammonium	0,6	0,031	-20
Triéthylcyclohexyl ammonium	0,14	0,16	-40

Tableau 12- Propriétés électriques de quelques complexes 1:2 formés entre le TCNQ et des cations aliphatiques.

(a): voir le tableau 15.

Nos résultats sont en bon accord avec ceux de SIEMONS et MELBY⁽³⁾ (composés contenant des cations quinoléinium) mais il apparaît des divergences importantes avec SLOUGH⁽⁴⁰⁾ sur les dérivés N-méthylés de l'acridine et de la benzo-7,8 quinoléine.

Les propriétés électriques ne dépendent ni de la méthode de synthèse utilisée, ni du fait que l'on travaille sur des échantillons bruts de préparation ou recristallisés dans l'acétonitrile. D'autres solvants peuvent être employés à cette fin parmi lesquels il faut citer l'acétone, le tétrahydrofurane, les nitroalcane, l'acétate d'éthyle (les solvants difficiles à éliminer tels que le diméthylformamide ont été écartés).

Sans affecter la stoechiométrie des complexes, la nature du solvant de recristallisation peut modifier les propriétés électriques comme le montrent les exemples ci-après:

- Méthyl-diéthylcyclohexylammonium-(TCNQ)₂

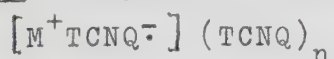
$$\sigma = 6 \times 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1} \text{ (acétate d'éthyle)} \\ (0,6)$$

- O.phénantrolium N-méthylé-(TCNQ)₂

$$\sigma = 6 \times 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1} \text{ (acétone)} \\ (0,8)$$

Nature du cation	n	σ_{25° ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	E (eV)	Q ($\mu\text{V/d}^\circ$)
Méthyl-2 pyridinium N-méthylé	1	$4,0 \times 10^{-4}$	0,26	-
Diméthyl-2,6 pyridinium N-méthylé	1	$2,2 \times 10^{-4}$	0,30	-
Quinoléinium	1	2	0,028	- 50
Quinoléinium N-méthylé	0,5	0,4	0,07	- 25
Quinoléinium N-éthylé	1	$6,7 \times 10^{-2}$	0,11	-
Méthyl-2 quinoléinium	1	1,6	0,033	-
Méthyl-2 quinoléinium N-méthylé	1	0,6	0,035	- 60
Méthyl-2 quinoléinium N-éthylé	1	$2,8 \times 10^{-2}$	0,21	- 150
Acridinium	1	3,3	0,026	- 60
Acridinium N-méthylé	1	1,2	0,032	- 50
Acridinium N-éthylé	1	$7,1 \times 10^{-4}$	0,24	-
Benzo-7,8 quinoléinium	1	1,6	0,039	-
Benzo-7,8 quinoléinium N-méthylé	1	0,8	0,04	-
Dibenzo-3,4,6,7 acridinium	1	0,3	-	-
O.phénantrolinium	0,5	1,4	0,038	- 20
O.phénantrolinium N-méthylé(forme I)(a)	1	0,8	0,033	- 50
O.phénantrolinium N-éthylé	1	$4,2 \times 10^{-4}$	0,28	-

Tableau 13- Propriétés électriques de sels complexes



(cations contenant le noyau pyridine).

(a) : voir tableau 15.

.../...

Nature du cation	n	σ_{25° ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	E (eV)	Q ($\mu\text{V}/\text{d}^\circ$)
Benzothiazolium N-méthylé	0,5	1,2	0,066	- 20
Benzothiazolium N-éthylé	1	1×10^{-3}	-	-
Méthyl-2 benzothiazolium N-méthylé	1	0,9	0,041	- 50
Méthyl-2 benzothiazolium N-éthylé	1	$6,6 \times 10^{-2}$	0,12	- 70
Méthyl-2 benzosélénezolium N-méthylé	1	0,70	0,05	-
Méthyl-2 β naphthothiazolium N-méthylé	1	0,3	0,04	-
Méthyl-1 benzimidazolium	0,5	1,1	0,048	- 20
Méthyl-1 benzimidazolium N-méthylé	0,5	0,6	0,09	- 20
Méthyl-1 benzimidazolium N-éthylé	1	0,5	0,095	- 60
Diméthyl-1,2 benzimidazolium	1	0,8	0,048	-
Diméthyl-1,2 benzimidazolium N-méthylé	1	0,6	0,037	- 50
Diméthyl-1,2 benzimidazolium N-éthylé	1	7×10^{-2}	0,18	-
Bi-(diméthyl-1,2 N-méthyl benzimidazolium) -5,5'	1	5×10^{-3}	-	-

Tableau 14-Propriétés électriques de sels complexes
 $[M^+TCNQ^-] (TCNQ)_n$
(cations renfermant les hétérocycles thiazole
et imidazole)

- Quinoléinium N-éthylé (TCNQ)₂

$$\sigma = 3 \times 10^{-2} \quad (\text{tétrahydrofurane})$$

$$(7 \times 10^{-2})$$

(les valeurs entre parenthèses sont les conductivités reportées dans les tableaux; elles correspondent à des échantillons bruts de préparation ou recristallisés dans l'acétonitrile).

Dans les trois cas la nature du solvant influe également sur la morphologie des microcristaux obtenus qui n'ont pas encore été étudiés aux rayons X.

Les transformations thermiques représentent une autre possibilité d'obtenir des comportements électriques différents sur une même espèce chimique. Ces phénomènes découverts sur deux composés au cours des études magnétiques seront discutés au chapitre suivant. Indiquons seulement ici que la résistance d'une éprouvette chauffée au-dessus de 80°C augmente rapidement, puis atteint une valeur stable; l'échantillon reste ensuite dans ce nouvel état (forme II) s'il subit des cycles thermiques. Les propriétés électriques de ces nouvelles formes (tableau 15) sont très différentes de celles précédemment obtenues par variations thermiques sans dépasser 60°C (formes I). Les mesures préliminaires effectuées aux rayons X (comparaison des diffractogrammes de poudre) font apparaître une différence très nette entre les deux formes, mais l'interprétation des résultats n'est pas aisée (mailles tricliniques).

Nature du composé	Forme I		Forme II	
	σ_{25}°	E	σ_{25}°	E
Diéthylcyclohexylammonium (TCNQ) ₂	0,15	(0,19 0,27)	$6,7 \times 10^{-6}$	0,34
O.phénantrolium N-méthylé(TCNQ) ₂	0,8	0,033	4×10^{-4}	0,31

Tableau 15- Modification des propriétés électriques par transformations thermiques.

Nous remarquons par ailleurs que les caractéristiques électriques de la forme transformée du composé O.phénantrolinium N-méthylé(TCNQ)₂ sont très voisines de celles obtenues par cristallisation de ce même complexe dans l'acétone et de celles observées sur l'espèce de structure chimique voisine O.phénantrolinium N-éthylé (TCNQ)₂ (tableau 3).

Les composés les plus conducteurs décrits dans les tableaux 13 et 14 présentent une décroissance linéaire de conductivité en fonction de l'inverse de la température absolue jusqu'à l'azote liquide (figure 13), ce qui est en contradiction avec le caractère quasi métallique qui leur avait été attribué (39). Cependant les énergies d'activation pourraient être affectées soit par des effets de dopage provenant d'agents extérieurs tels que l'oxygène (29) soit par l'effet des joints intergranulaires: ces derniers sembleraient négligeables si on se réfère aux deux espèces que nous avons pu étudier à l'état monocristallin.

Un léger changement de pente est observé dans les variations thermiques de deux composés (figure 14). Ce phénomène qui n'est accompagné d'aucune transition décelable par analyse thermique différentielle ou par les études magnétiques ne semble pas être associé à une modification de structure des solides.

Enfin, les constantes Seebeck mesurées dans les mêmes conditions que sur les sels simples correspondent toujours à des porteurs majoritaires de signe négatif; leur valeur absolue est voisine de 50 $\mu\text{V}/\text{d}^\circ$ pour les composés de stoechiométrie 1 : 2 , de 20 $\mu\text{V}/\text{d}^\circ$ pour ceux de stoechiométrie 2 : 3.

3° - Espèces obtenues à partir des dicyanométhylène-9 polynitrofluorène (37)

(composés A et B du chapitre II)(Tableaux 16 et 17)

Ces composés ont été étudiés dans les mêmes conditions expérimentales que les sels simples de TCNQ. Ce travail est souvent resté au stade de la prospection; en particulier, la conductivité des dérivés de A, dont la synthèse et la recristallisation se font avec de très mauvais rendements, a souvent été mesurée seulement à température ambiante et ne constitue qu'une

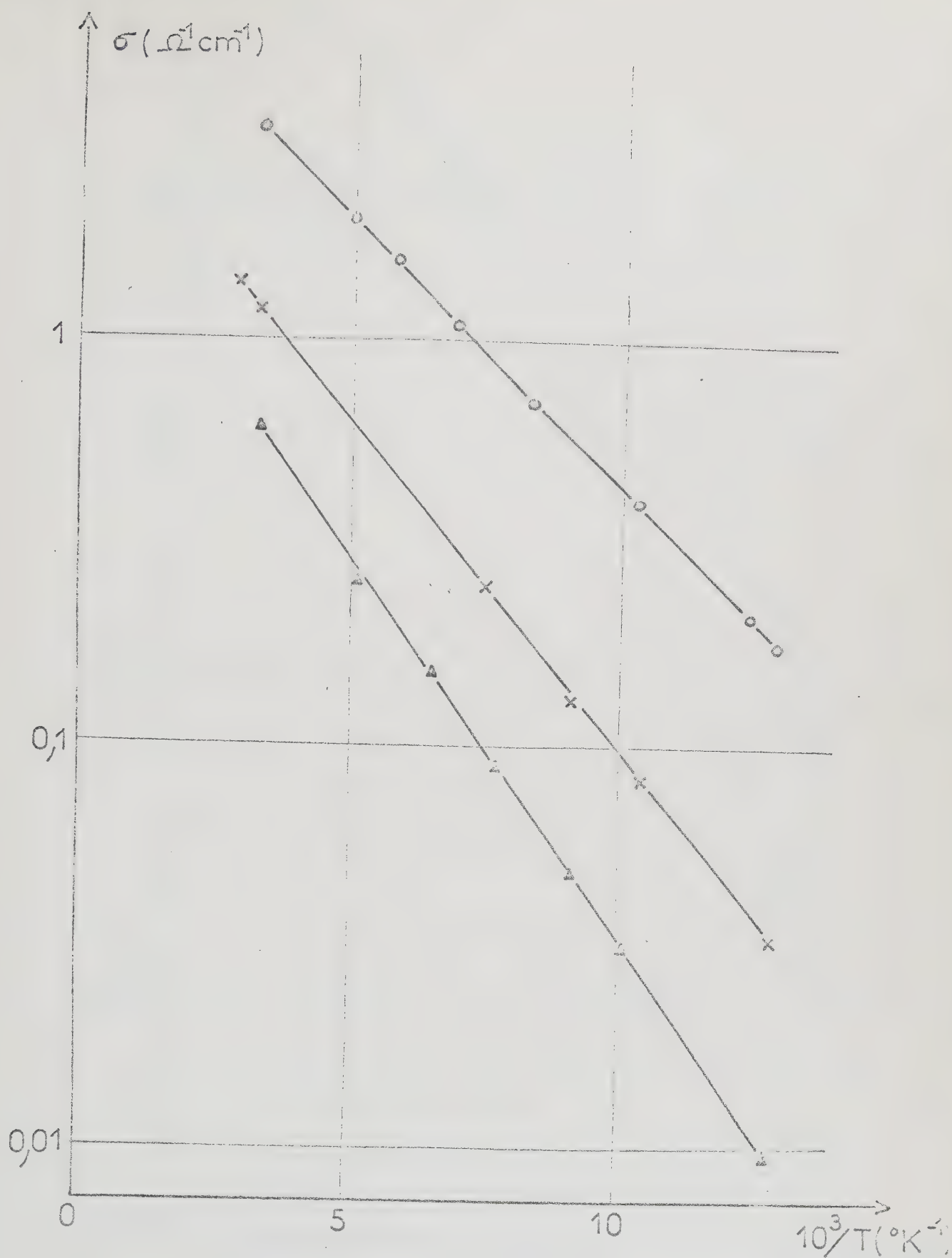


Fig.13- Variations thermiques de la conductivité observées sur quelques sels complexes de TCNQ.

o : Acridinium (TCNQ)₂

X : Acridinium N-méthylé (TCNQ)₂

Δ : Diméthyl-1,2 benzimidazolium N-méthylé (TCNQ)₂

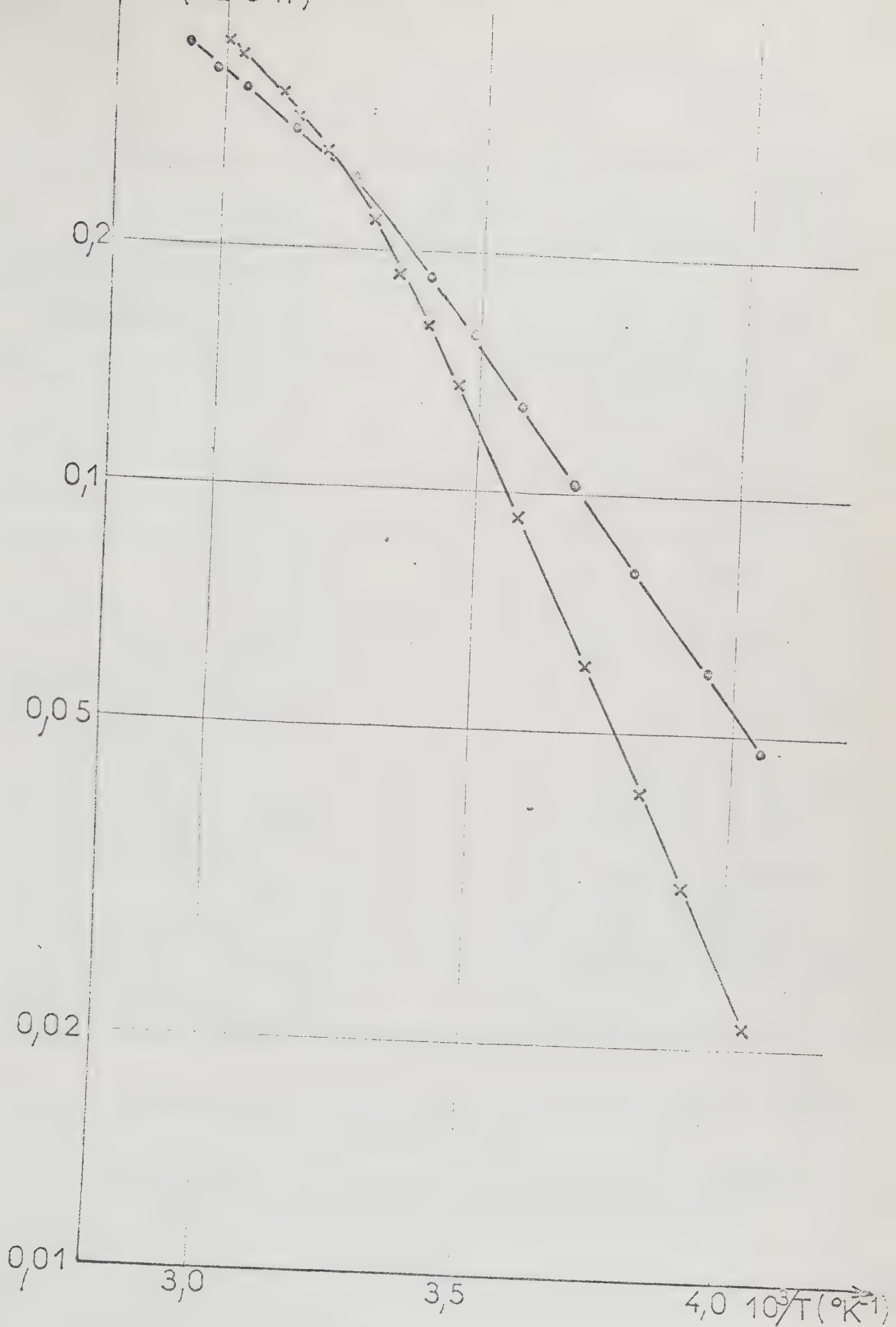


Fig.14- Variations thermiques de la conductivité observées sur deux sels complexes de TCNQ présentant un comportement anormal.

● : Triéthylammonium - $(TCNQ)_2$

X : Diéthylcyclohexyl-ammonium $(TCNQ)_2$

Nature du cation	σ_a 25°C ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Remarques et données supplémentaires (a)
Quinoléinium N-méthylé	2×10^{-6}	-
Quinoléinium N-éthylé	5×10^{-5}	mesure sur produit brut (r=0,55)
Méthyl-2 quinoléinium N-méthylé	2×10^{-6}	mesure sur produit brut (r=0,50)
Méthyl-2 quinoléinium N-éthylé	2×10^{-5}	mesure sur produit brut (r=0,50)
Méthyl-1 benzimidazolium N-méthylé	2×10^{-9}	E = 0,55 eV Q = + 1,0 mV/d°
Méthyl-1 benzimidazolium N-éthylé	3×10^{-7}	Q = + 0,8 mV/d°
Diméthyl-1,2 benzimidazo- lium N-méthylé	2×10^{-7}	E = 0,37 eV Q = + 0,6 mV/d°
Diméthyl-1,2 benzimidazo- lium N-éthylé	6×10^{-7}	
Benzothiazolium N-méthylé	3×10^{-3}	E = 0,15 eV Q = + 0,1 mV/d°
Benzothiazolium N-éthylé	5×10^{-5}	mesure sur produit brut (r = 0,59)
O.phénantrolinium N-méthylé	7×10^{-8}	mesure sur produit brut (r= 0,63)
O.phénantrolinium N-éthylé	4×10^{-6}	mesure sur produit brut (r = 0,65)
Méthyl-diéthyl cyclohexyl ammonium	4×10^{-9}	-

Tableau 16- Propriétés électriques des dérivés salins
équimoléculaires de A.

(a): L'absence d'indications indique que les propriétés
ont été étudiées sur le composé cristallisé.

Nature du cation	$\sigma_{25^{\circ}\text{C}}$ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	E (eV)	Q (mV/d°)
Quinoléinium	6×10^{-5}	0,25	+ 0,5
Quinoléinium N-méthylé	$2,2 \times 10^{-5}$	0,31	+ 0,7
Quinoléinium N-éthylé	7×10^{-9}	-	-
Acridinium	2×10^{-5}	-	-
Acridinium N-méthylé	2×10^{-8}	0,46	+ 0,9
Méthyl-1 benzimidazolium N-méthylé	2×10^{-5}	-	-
Méthyl-1 benzimidazolium N-éthylé	5×10^{-6}	-	-
Diméthyl-1,2 benzimidazolium N-méthylé	3×10^{-7}	0,35	+ 0,6
Benzothiazolium N-méthylé	$1,1 \times 10^{-3}$	0,18	+ 0,3
Benzothiazolium N-éthylé	3×10^{-7}	-	-
Méthyl-2 benzothiazolium N-méthylé	6×10^{-6}	-	-
Méthyl-2 benzothiazolium N-éthylé	3×10^{-7}	-	-
Triméthyl-indoléinium N-méthylé	3×10^{-7}	-	-
Méthyl-diéthyl cyclohexyl- ammonium	5×10^{-12}	-	-

Tableau 17- Propriétés électriques des dérivés
salins équimoléculaires de B.

indication d'ordre de grandeur. Les quelques composés qui ont fait l'objet d'une étude plus poussée confirment les résultats obtenus sur les sels simples de TCNQ: même ordre de grandeur des conductivités et des énergies d'activation, même signe des constantes Seebeck. Il convient aussi de remarquer que les points représentatifs se placent bien sur la figure 12; il semble donc que l'on ait des phénomènes de même nature dans ces différentes associations équimoléculaires.

Le composé de stoechiométrie 1:2 qui a pu être isolé entre A et le cation diméthyl-1,2 benzimidazolium N-méthylé, sans avoir des propriétés aussi exceptionnelles que les dérivés les plus conducteurs du TCNQ se distingue nettement des composés équimoléculaires: il présente une conductivité plus élevée ($\sigma_{25^{\circ}} = 2 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) une énergie d'activation plus faible ($E = 0,085 \text{ eV}$) et une constante α Seebeck négative.

4°- Espèces obtenues à partir du composé C
(composé décrit au chapitre II)

Nature du cation	$\sigma_{25^{\circ}\text{C}}$ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	E (eV)
Quinoléinium N-méthylé	5×10^{-6}	-
O.phénantrolinium N-méthylé	0,12	0,07
Acridinium N-méthylé	5×10^{-6}	-

Tableau 18- Propriétés électriques de dérivés salins équimoléculaires de C.

Seules quelques études prospectives ont été effectuées dans cette famille de composés; l'un d'entre eux semble présenter des propriétés exceptionnelles pour un sel simple, mais on peut se demander si les traces d'accepteur libre décelées par spectroscopie ne jouent pas un rôle important.

.../...

V - DISCUSSION

Les matériaux dont nous avons décrit les propriétés électriques couvrent un grand domaine de conductivité; d'autre part, les radicaux libres qui possèdent également des électrons célibataires sont le plus souvent très résistants. Pour essayer de comprendre les causes de l'apparition d'une conductivité élevée dans les solides, il est nécessaire de connaître l'arrangement spatial des différentes espèces: anion radical contre-ion et éventuellement accepteur neutre, c'est pourquoi nous examinerons d'abord les données structurales actuellement disponibles. Nous développerons ensuite une discussion qualitative où sera envisagée l'influence de la structure chimique des composés.

1°/ Les données structurales

Les structures cristallines de A⁽⁴¹⁾, de T.C.N.Q.⁽⁴²⁾ et d'un certain nombre de dérivés de ce dernier ont été déterminées:

- complexe à transfert de charge anthracène-TCNQ ⁽⁴³⁾
- composés obtenus avec la tétraméthylparaphénylènediamine
T.M.P.D.-T.C.N.Q.⁽⁴⁴⁾ et T.M.P.D.(T.C.N.Q.)₂ ⁽⁴⁵⁾.

- complexe avec un chélate métallique

Cu²⁺ complexe - T.C.N.Q. ⁽⁴⁶⁾

- sel simple Phénazinium N-méthylé-T.C.N.Q.⁻ ⁽⁴⁷⁾

- sels complexes: Cs₂ (T.C.N.Q.)₃ ⁽⁴⁸⁾

tétraphénylphosphonium (T.C.N.Q.)₂ ⁽⁴⁹⁾ et T.E.A.(TCNQ)₂ ⁽⁵⁰⁾.

Ces différents composés cristallisent généralement dans le système triclinique. Dans tous les cas il apparaît que les molécules de T.C.N.Q. et les contre-ions forment des empilements séparés; cette disposition spatiale (formation de colonnes d'anions radicaux le long desquelles les électrons peuvent se déplacer préférentiellement) est en accord avec les anisotropies élevées de conductivités observées par SIEMONS ⁽³⁹⁾ et par nous-même.

Parmi les différentes espèces de structures connues citées ci-dessus, deux seulement ont fait l'objet de mesures de conductivité selon les trois dimensions principales d'un monocristal. CHESNUT et ARTHUR ⁽⁵¹⁾ ont identifié la direction de grande conductivité dans Cs₂(TCNQ)₃ à l'axe cristallographique b, c'est-à-dire parallèlement aux colonnes de T.C.N.Q.

Nous avons eu connaissance de la structure du complexe $\text{TEA}(\text{TCNQ})_2$ alors que la rédaction de ce travail était très avancée. Les divergences entre les paramètres de maille indiqués par les auteurs japonais (⁵⁰) et les nôtres (déterminés en tenant compte de la morphologie des cristaux) ne permettent ^{pas} d'identifier les deux systèmes de référence; nous ne pouvons donc pas situer avec certitude les plans TCNQ par rapport aux faces naturelles des cristaux selon lesquelles les conductivités ont été mesurées.

Cependant, cette structure nous permet de faire les remarques suivantes:

- 1) la maille élémentaire possède un centre de symétrie et renferme deux motifs $\text{TEA}^+ - (\text{TCNQ})_2^-$; à l'intérieur de cet édifice les charges négatives semblent localisées principalement sur deux squelettes TCNQ contigus ce qui entraîne l'existence de trois distances plan à plan légèrement différentes (figure 15).
- 2) au sein d'une même colonne, on rencontre deux modes de recouvrement non équivalents entre deux motifs TCNQ voisins selon qu'il s'agit de deux squelettes identiques (neutres ou possédant une charge négative) ou différents (l'un neutre, l'autre chargé) (figure 16).

Si l'on admet que la conductivité provient du déplacement des électrons célibataires le long des colonnes de TCNQ, il en résulte les transformations $\text{TCNQ}^\cdot \longrightarrow \text{TCNQ}$ et $\text{TCNQ} \longrightarrow \text{TCNQ}^\cdot$, le passage du courant s'accompagne donc d'une distorsion dans la géométrie du cristal; les auteurs (⁵⁰) calculent une énergie de déformation à partir des constantes de force des différentes liaisons ce qui leur permet d'évaluer une limite inférieure de l'énergie d'activation qu'ils trouvent égale à 0,08 eV.

Nous avons observé expérimentalement que ces cristaux ne pouvaient supporter que de faibles intensités sans être fragilisés, ce fait semble être en relation avec les distorsions du réseau entraînées par le passage du courant.

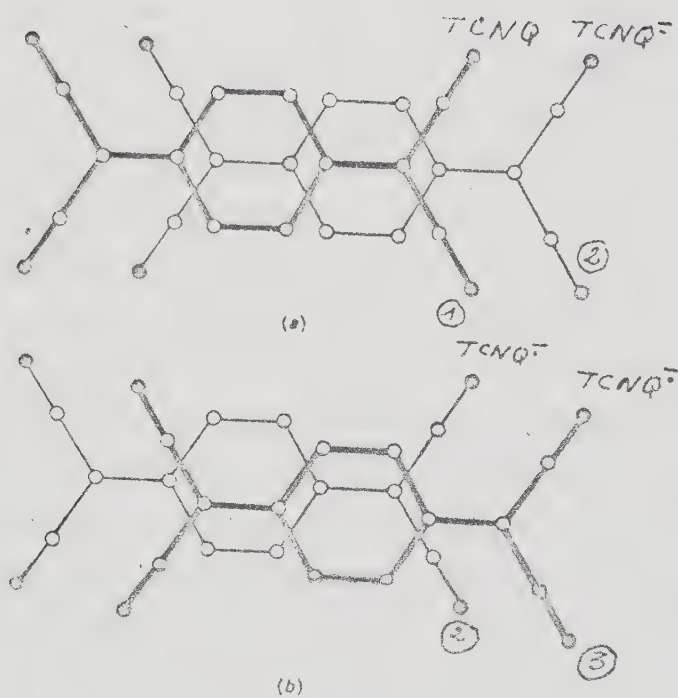


Fig.16- Modes d'empilement au sein des colonnes TCNQ dans le composé $\text{TEA}(\text{TCNQ})_2$

(la numérotation des squelettes est la même que sur la figure 15)

(référence: 50)

La même disposition d'ensemble est rencontrée dans le sel simple phénazinium N-méthylé, mais tous les motifs TCNQ sont équidistants ($3,26 \text{ \AA}$) et se superposent de la même façon (sans déplacement latéral, comme sur la figure 16_a). Les squelettes TCNQ sont également indiscernables dans le composé $\text{TMPD}(\text{TCNQ})_2$ tandis qu'on observe très nettement des dimères dans l'association tétraphénylphosphonium $(\text{TCNQ})_2$, ce qui se traduit par l'existence de deux écartements différents entre plans dans une même colonne.

Ces diverses structures, semblables dans leurs grandes lignes, présentent des différences de détail qui peuvent être fort importantes en ce qui concerne les propriétés électriques.

L'espacement des plans TCNQ et la disposition relative de deux motifs voisins semblent être les principaux facteurs qui déterminent la conductivité. En effet le recouvrement des orbitales de deux molécules contigües, nécessaire pour faciliter le passage des électrons, est d'autant plus grand que la distance entre plans est plus faible, et il existe deux positions relatives qui permettent un recouvrement maximum des orbitales (⁴⁷): lorsque deux motifs voisins sont exactement superposés ou lorsque le centre d'un noyau tombe au milieu d'une double liaison extra-nucléaire (situation représentée sur la figure 16_a). Cette dernière géométrie, réalisée pour toutes les paires du sel simple phénazinium N-méthylé pourrait constituer une explication de sa conductivité très élevée.

2°/ Influence de la stoechiométrie des composés

L'examen des données expérimentales fait apparaître, qu'à une exception près, les sels simples présentent des conductivités électriques beaucoup moins remarquables que les sels complexes. L'analyse faite par Le BLANC (⁵²) explique qualitativement comment la présence de molécules neutres dans un réseau peut influencer ses propriétés électriques. Elle part de l'hypothèse suggérée par les données cristallographiques, à savoir que la conductivité est due aux empilements des molécules TCNQ et elle repose sur le modèle de H^EITLER-LONDON; les électrons sont considérés en première approximation comme étant localisés et dans l'état fondamental occupent des positions ordonnées de façon à minimiser leurs énergies de répulsion mutuelle, c'est-à-dire un électron et un seul sur

chaque site TCNQ^- dans les sels simples, un électron et un seul sur chaque site alterné (TCNQ_2^-) dans les sels complexes. La conductivité résulte de l'introduction de défauts dans la configuration ordonnée de l'état fondamental: dans les sels simples, un électron est enlevé d'un site TCNQ^- pour se fixer sur un autre, créant ainsi une paire électron-trou "l'électron" étant ici l'espèce TCNQ^- , le trou TCNQ^0 . Dans le cas des sels complexes, il n'est plus nécessaire de mettre deux électrons sur un même site TCNQ : on peut avoir des configurations dans lesquelles il existe une paire de TCNQ^- adjacents ("électron") et une paire voisine au troisième ordre ("trou"). L'énergie de répulsion nécessaire à la création du système électron-trou est donc moindre que dans le cas des sels simples ce qui pourrait expliquer les différences observées dans les propriétés électriques si l'on admet selon MOTT⁽⁵³⁾ que le "gap" d'énergie dans ces sels provient principalement du terme de répulsion des électrons.

3°/ Influence de la structure chimique du cation

SIEMONS avait remarqué que les conductivités les plus élevées (dans la famille des sels complexes du TCNQ) se concentraient avec des cations de structure aromatique. Le modèle précédent justifie qualitativement cette observation: en effet le voisinage d'un cation polarisable (tels que ceux qui dérivent des bases aromatiques hétérocycliques) peut diminuer considérablement l'énergie de répulsion de deux électrons appartenant à deux sites TCNQ^- adjacents (donc diminuer l'énergie nécessaire à la création d'une paire électron-trou).

D'autres auteurs ⁽⁵⁴⁾ en étudiant une série de sels complexes de TCNQ avec des colorants de type cyanines ont montré que les propriétés de conductivité résultaient d'un compromis entre la polarisabilité des cations et l'influence des facteurs stériques.

On peut penser que les contre-ions interviennent surtout dans la mesure où leur présence modifie l'écartement et la position relative des motifs TCNQ au sein des colonnes.

Nos propres résultats permettent de faire un certain nombre de remarques:

- a) Série des sels simples (TCNQ, composés A et B).

La corrélation entre les propriétés observées et la nature des contre-ions n'est pas évidente; les conductivités les plus élevées sont rencontrées avec des cations ammonium trisubstitués dérivant de bases aromatiques, du type $\geq N^+-H$, la dimension de celles-ci semblant assez indifférente; la substitution du proton par un radical alcoyle se traduit en général par une diminution de la conductivité.

- b) Série des sels complexes du TCNQ.

L'influence de la polarisabilité des cations n'apparaît pas évidente d'après nos résultats: à dimension comparable, la conductivité dépend peu de la nature de l'hétérocycle (quinoléine, benzimidazole ou benzothiazole) et de plus le cation méthyl-diéthylcyclohexylammonium conduit à un composé ayant des propriétés électriques identiques à celles des dérivés hétérocycliques les plus conducteurs (tableau 12).

Par contre, l'influence des facteurs stériques apparaît nettement en série aromatique où elle se traduit de deux manières différentes:

- 1) il semble exister une dimension optimum des cations favorisant simultanément la formation des sels complexes et leurs propriétés électriques: c'est en effet avec des cations de dimensions moyennes (d'un ordre de grandeur voisin de celles de TCNQ) correspondant à un ou deux cycles benzéniques accolés à un hétérocycle (quinoléine et benzoquinoléines, benzo- et naphthothiazoles, benzimidazoles) que l'on rencontre les sels complexes les plus conducteurs. Avec des cations de dimensions relativement plus faibles (imidazolium, pyridinium et ses dérivés substitués) les sels complexes se font moins bien et sont moins bons conducteurs. Il en est de même avec les gros cations issus de la dibenzacridine et du bi-benzimidazole (tableau 19; voir également le tableau 14).

- 2) pour une base donnée les propriétés électriques dépendent du substituant de l'azote quaternaire sur le cation $\text{>N}^+-\text{R}$. Les conductivités varient dans le sens:

$$\sigma(\text{R}=\text{H}) > \sigma(\text{R} = \text{Me}) > \sigma(\text{R}=\text{Et}).$$

Cet effet, vraisemblablement de nature stérique est particulièrement net pour les cations acridinium et o.phénantrolinium (tableau 13).

Nature du cation	σ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
Pyridinium.....(a)	$2,7 \times 10^{-2}$
Méthyl-2 pyridinium N-méthylé.....	$4,0 \times 10^{-4}$
Quinoléinium.....	2
Méthyl-2 quinoléinium N-méthylé.....	0,6
Acridinium.....	3,3
Acridinium N-méthylé.....	1,2
Dibenzo-3,4,6,7 acridinium.....	0,3

Tableau 19- Influence de la dimension des cations sur la conductivité des sels complexes $\text{M}^+(\text{TCNQ})_2^-$ (série de la pyridine.

(a): résultats de MELBY ,référence (3).

La décroissance de la conductivité s'accompagne d'ailleurs d'une diminution du rendement de la synthèse par la méthode A (alors que les propriétés oxydoréductrices du milieu sont inchangées) et d'une difficulté croissante de mise en forme des éprouvettes: c'est cette dernière contingence qui nous a empêché d'étendre nos investigations à des substituants R plus encombrants, tous les essais effectués avec les groupes isopropyl et benzyl ayant conduit à des échantillons impossibles à obtenir sous forme d'éprouvettes sans fissures.

• • • • •

Year	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999
1990	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999

630

En série aliphatique, le nombre de composés décrits est trop restreint pour faire apparaître l'influence des facteurs stériques dont l'intervention est probablement beaucoup moins nette puisqu'on n'a plus affaire à des cations plans.

CHAPITRE IV

PROPRIETES MAGNETIQUES

I - INTRODUCTION

Un grand nombre de radicaux libres organiques ont fait l'objet d'études magnétiques (radicaux dérivés du triphényl méthane ou de l'hydrazine par exemple). Leur susceptibilité paramagnétique entre 77° K (température de l'azote liquide) et 300° K est généralement bien représentée par une loi de type CURIE-WEISS :

$$\chi = \frac{N \mu_B^2}{k(T-\theta)} = \frac{C}{T-\theta}$$

où les différents symboles ont leur signification habituelle et où θ est la température de WEISS qui, pour ces espèces, est le plus souvent comprise entre -10° et -70° K (⁵⁶). La relation ci-dessus peut demeurer valable dans le domaine des basses températures, mais on observe en général un maximum de la susceptibilité ce qui donne une allure de variation analogue à celle représentée sur la figure 17.

Les propriétés magnétiques de composés salins de TCNQ ont été étudiées notamment par KEPLER (⁵⁷) et plus récemment par SIRATORI et KONDOW (⁵⁸); les résultats obtenus montrent que ces substances ont un comportement différent de celui des radicaux libres organiques: leur susceptibilité même au-dessus de 77° K obéit rarement à une loi de type CURIE-WEISS. L'étude des propriétés magnétiques qui renseigne sur les modes d'interaction entre les spins des électrons non appariés, peut être d'un grand intérêt pour la compréhension des propriétés électriques. Selon KEPLER, les composés les plus conducteurs présentent un

.../...

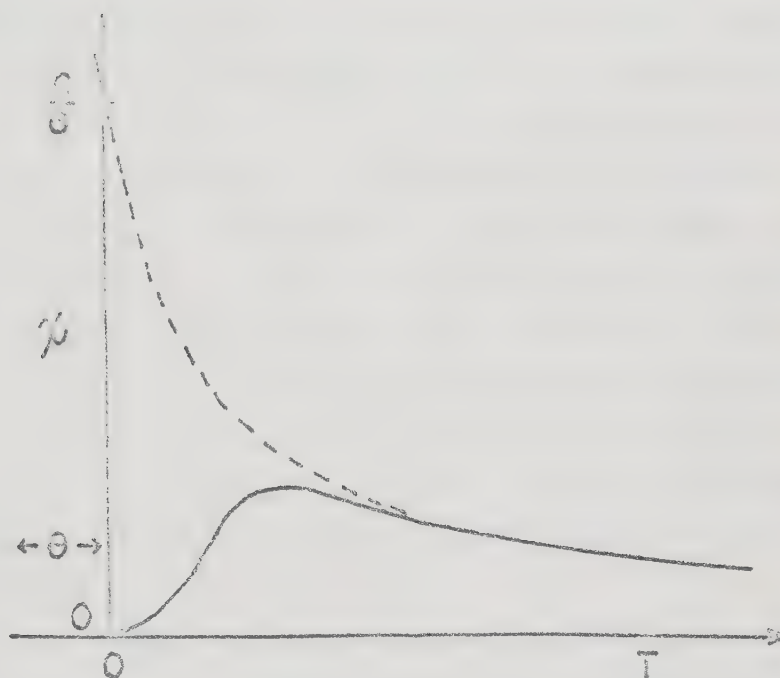


Fig.17- Variation typique de la susceptibilité magnétique en fonction de la température observée sur des radicaux ou des ions radicaux à l'état cristallin.

La courbe en pointillé représente une loi de CURIE-WEISS. (référence 55)

paramagnétisme indépendant de la température caractéristique d'un gaz électronique dégénéré tandis que dans les espèces moins conductrices, les électrons célibataires de deux motifs TCNQ voisins sont appariés donnant naissance à un état triplet situé légèrement au-dessus de l'état fondamental singulet.

Par ailleurs de nombreuses études de résonance paramagnétique électronique (⁵¹) et (⁵⁹ à ⁶⁵) effectuées sur des composés moyennement conducteurs ont également mis en évidence l'existence d'états triplets se déplaçant le long des chaînes de TCNQ ("excitons triplet"); la nature de ces excitons qui seraient de plusieurs types, est discutée dans un article récent (⁶⁶) sur le cas particulier du composé triphénylméthylarsonium(TCNQ)₂. Les différentes associations que l'on peut obtenir avec le cation morpholinium (⁶⁷) ainsi que le dérivé tétraméthylparaphénylène diamine (TCNQ) (⁶⁸) ont également fait l'objet d'investigations récentes par R.P.E.

Nous avons étudié le comportement magnétique statique au-dessus de 77°K, d'un grand nombre d'associations salines décrites dans les précédents chapitres. Le plus souvent l'intervalle de température compris entre 77°K et le point de décomposition des produits est insuffisant pour analyser le paramagnétisme; les résultats ont donc été complétés par quelques mesures à la température de l'hélium liquide (ces dernières, pour des raisons pratiques, ont été effectuées par résonance).

Les études magnétiques ont permis, par ailleurs, de mettre en évidence des transformations à l'état solide sur deux sels complexes de TCNQ.

II - APERÇUS THEORIQUES: PROPRIETES MAGNETIQUES DE CHAINES LINEAIRES DE SPINS $1/2$. (⁶⁹).

Nous avons vu au chapitre précédent que les structures cristallines des complexes de TCNQ étaient caractérisées par des empilements d'anions radicaux; ces composés représentent donc une bonne illustration des modèles de chaînes linéaires de spins sur lesquels nous allons donner quelques aperçus théoriques.

.../...

L'Hamiltonien le plus général d'un système de N électrons portés par N molécules identiques et placés dans un champ magnétique H s'écrit:

$$H = H_0 + H_Z + H_{ss} + H_{dip.} + H_{hyp.}$$

- H_0 est l'Hamiltonien du système sans tenir compte des spins.
- H_Z (Zeeman) est le terme classique d'interaction des spins et du champ magnétique.
- H_{ss} est le terme d'interaction d'échange entre spins $1/2$.

Il s'écrit:

$$H_{ss} = \sum_{i,j}^N J_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

l'intégrale d'échange $J_{i,j}$ est liée au recouvrement des distributions de charge des électrons i et j; elle est positive ou négative selon que la disposition parallèle ou antiparallèle est énergétiquement favorable: on parle alors, respectivement, de couplage antiferro- ou ferromagnétique.

- H_{dip} est le terme d'interaction dipolaire entre spins ; il est responsable de la structure fine des spectres de R.P.E.
- H_{hyp} est le terme qui résulte de l'interaction des spins électroniques et nucléaires; il est responsable de la structure hyperfine des spectres de R.P.E.

Un système de N spins sans interactions est donc caractérisé par l'Hamiltonien:

$$H = H_0 + H_Z \text{ soit :}$$

$$H = H_0 + \sum_{i=1}^N g \mu_B \vec{H} \cdot \vec{S}_i$$

où g est le rapport gyromagnétique ($g \approx 2$ pour un électron) et μ_B le magnéton de Bohr.

La susceptibilité statique de cet ensemble de N spins, à des températures assez élevées pour que kT soit très grand devant $g \mu_B H_0$, s'écrit:

$$\chi = N \frac{S(S+1)}{3kT} g^2 \mu_B^2$$

.../...

Pour $S = \frac{1}{2}$ et $g = 2$, il vient:

$$\chi = \frac{N \mu_B^2}{kT} = \frac{C}{T}$$

Cette relation constitue la loi de CURIE.

Si N est le nombre d'Avogadro, on a la constante de CURIE molaire C_M

$$\chi_M = \frac{N_{Av} \cdot \mu_B^2}{kT} = \frac{C_M}{T}$$

la loi de CURIE n'est plus suivie si l'on considère des termes d'interaction dans l'Hamiltonien.

Il existe différents traitements théoriques qui permettent d'obtenir une variation de χ analogue à celle représentée sur la figure 1.

1°- Modèle d'excitations localisées singulet-triplet.

Les molécules ou les anions radicaux qui constituent la chaîne sont groupés par paires, celles-ci étant supposées sans interaction les unes avec les autres.

Le problème revient alors à l'étude d'un équilibre singulet-triplet: l'application de la statistique de MAXWELL-BOLTZMANN à un tel système permet de déduire ses propriétés thermodynamiques et magnétiques.

La susceptibilité est exprimée par la relation:

$$\chi = \frac{2 N' g^2 \mu_B^2}{3kT} \frac{3}{3+e^{J/kT}} \quad (1)$$

- N' représente le nombre de paires d'électrons célibataires.

- la quantité $\rho = \frac{3}{3+e^{J/kT}}$ s'appelle densité d'excitation.

L'expression (1) conduit à un maximum de la susceptibilité pour une température $T_c = \frac{J}{1,61k}$ qui est d'autant plus faible que l'état triplet est plus rapproché de l'état singulet.

En prenant $g = 2$ et en remarquant que $2N' = N$ (nombre de spins) l'expression (1) s'écrit:

$$\chi = \frac{4}{3} \frac{N \mu_B^2}{kT} \rho$$

.../...

$$\text{si } T \longrightarrow \infty \quad \rho \longrightarrow \frac{3}{4}$$

$$\text{donc } \lim_{(T \longrightarrow \infty)} (\chi T) = \frac{N \mu_B^2}{k} = C$$

La limite à température infinie, du comportement représenté par l'expression (1) est donc une loi de CURIE.

Aux températures élevées ($kT \gg J$), on peut développer l'exponentielle au premier ordre.

Alors il vient:

$$\chi = \frac{N \mu_B^2}{k} \frac{1}{T + \frac{J}{4k}} = \frac{C}{T - \theta}$$

Cette relation est connue sous le nom de loi de CURIE-WEISS.

$\theta = - \frac{J}{4k}$ s'appelle température de WEISS: elle est négative dans le cas d'un couplage antiferromagnétique.

Il faut noter que des valeurs de θ différentes de zéro peuvent être introduites par d'autres termes de l'Hamiltonien H tels que celui de la structure fine H_{dip} .

2°- Modèle d'Ising.

Il suppose à l'inverse du précédent une interaction identique entre chaque spin et ses deux voisins.

$$\text{L'Hamiltonien } H = H_0 + H_z + H_{ss}$$

peut être résolu moyennant un certain nombre d'hypothèses: on ne tient compte que des interactions entre plus proches voisins, on suppose une chaîne régulière caractérisée par une seule intégrale d'échange J (le modèle ne sera donc valable que pour chaînes cycliques ou des chaînes avec N grand); enfin on remplace l'interaction spin-spin par sa composante S_z sur la direction de l'empilement.

Le traitement statistique (70) de ce modèle permet de calculer la susceptibilité; on trouve:

$$\chi = \left(\frac{Ng^2 \mu_B^2}{4kT} \right) e^{-\frac{J}{2kT}}$$

expression qui donne un maximum pour une température $T_C = \frac{J}{2k}$;

le compartiment à haute température peut également être assimilé à une loi de CURIE-WEISS avec $\theta = -T_C$.

3° - Chaînes alternées

Le modèle de triplet qui correspond à un enchaînement ou la valeur de l'intégrale d'échange est tantôt J , tantôt 0 , et le modèle d'Ising constituent deux cas limite d'une chaîne "alternée".

Lynden BELL et MacCONNEL (⁷¹) puis SOOS (⁷²) ont cherché à résoudre l'Hamiltonien.

$$H = \sum_{i=1}^N \left\{ J(1+\delta) \vec{S}_{2j} \cdot \vec{S}_{2j+1} + J(1-\delta) \vec{S}_{2j} \cdot \vec{S}_{2j-1} - \frac{1}{2} J \right\}$$

où le paramètre δ compris entre -1 et $+1$ caractérise l'alternance de la chaîne. SOOS a développé le calcul pour toute valeur de δ dans le formalisme de pseudo-spin développé par ANDERSON dans le cas de la superconductivité. La susceptibilité magnétique est représentée par une famille de courbes d'allure analogue à celle de la figure 17. La position et la hauteur du maximum dépendent des valeurs du paramètre d'alternance δ .

III- METHODES EXPERIMENTALES

Les méthodes statiques ne séparent pas les différents types de magnétisme: elles sont donc difficiles à appliquer dans le cas de substances faiblement paramagnétiques. La R.P.E. est par contre une méthode très sensible, mais son utilisation à des fins quantitatives pose des problèmes; même avec une substance de référence la précision des mesures reste limitée: en effet, il faut déterminer l'aire comprise entre la courbe de résonance et l'axe des abscisses, aire difficile à chiffrer car les ailes de la courbe sont confondues avec le bruit de fond de l'appareil. Des erreurs importantes peuvent donc être commises et il est préférable d'avoir recours aux méthodes statiques toutes les fois que cela est possible. Par ailleurs, la R.P.E. surtout lorsqu'on peut expérimenter sur un monocristal donne des informations

supplémentaires (forme et largeur de raie, structures fines, temps de relaxation).

Nous avons effectué les mesures de susceptibilité à température ambiante par la méthode Faraday à l'aide d'une balance de WEISS (⁷³), la substance de référence utilisée est l'eau pure bidistillée. Les études sont faites sur plusieurs prises d'essai différentes, la reproductibilité des résultats est voisine de 1%. Nous avons vérifié que la susceptibilité magnétique des échantillons polycristallins utilisés est isotrope à la précision des mesures.

Les variations thermiques au-dessus de 77 K sont effectuées à l'aide d'une balance verticale réalisée au laboratoire de Magnétochimie de la Faculté des Sciences de BORDEAUX (⁷⁴) et qui utilise aussi la méthode de Faraday. La force magnétique qui s'exerce sur la substance est mesurée par l'allongement d'un ressort spirale relié par des tiges de quartz à une coupelle contenant l'échantillon (200 mg environ). En remplaçant cette dernière par un disque comprimé collé directement à l'équipage de quartz, on peut travailler sur un échantillon de masse double, ce qui améliore la précision des mesures; la mise en forme des disques est en général sans influence sur la susceptibilité magnétique.

Toutes les expériences sont effectuées sous atmosphère d'hélium sur des échantillons dégazés.

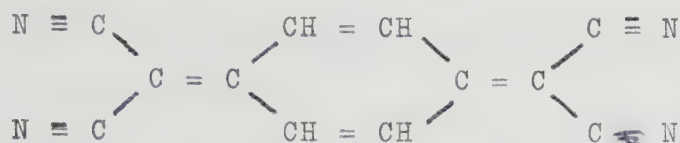
IV - EVALUATION DU DIAMAGNETISME.

Afin de déterminer la contribution paramagnétique due aux électrons non appariés, il est nécessaire de connaître le diamagnétisme des substances étudiées. On sait que celui-ci est une propriété additive (travaux de P. PASCAL poursuivis par A. PACAULT, voir par exemple (⁷⁵)), il peut donc être évalué en utilisant la systématique de PASCAL. Nous avons cependant effectué une étude expérimentale sur les accepteurs et les iodures d'ammonium quaternaires. Ces mesures constituent, par ailleurs, un test important de la pureté magnétique des produits qui servent à la préparation des associations salines.

.../...

1°-Accepteurs

a) T.C.N.Q. - Les données des tables appliquées à la formule développée classique conduisent aux résultats suivants:



$|\chi_M| = 92 \times 10^{-6}$ u.e.m en considérant une seule conjugaison C=O

$|\chi_M| = 81 \times 10^{-6}$ u.e.m en considérant 4 doubles liaisons C=C

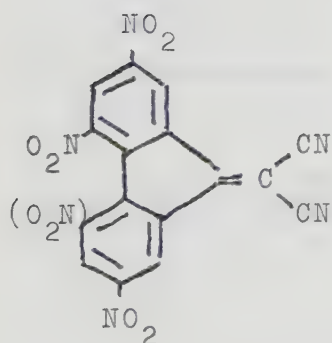
cette dernière valeur ayant été adoptée par KEPLER⁽⁵⁷⁾.

Expérimentalement, on trouve $|\chi_M| = (100 \pm 1) \times 10^{-6}$ u.e.m

Ce résultat indiquerait l'existence d'une certaine délocalisation électronique dans la molécule TCNQ. Comme nous l'avons vu au Chapitre I la délocalisation est très importante dans la forme réduite TCNQ⁻ : on commet donc une erreur raisonnable en prenant pour contribution diamagnétique du squelette de l'anion radical, la valeur mesurée sur l'espèce non réduite.

b) dicyanométhylène-9 polynitrofluorènes

Sans tenir compte du cycle à 5 atomes de carbone sur lequel nous n'avons trouvé aucune donnée dans les tables, on peut calculer à partir de celles-ci:



{ trinitro-2,4,7(A) : $|\chi_M| = 155,3 \times 10^{-6}$ u.e.m.
tétranitro-2,4,5,7(B) : $|\chi_M| = 161,4 \times 10^{-6}$ u.e.m.

Valeurs expérimentales:

{ A : $|\chi_M| = 150,5 \times 10^{-6}$ u.e.m.
B : $|\chi_M| = 155,0 \times 10^{-6}$ u.e.m.

Les écarts observés, supérieurs aux erreurs expérimentales, peuvent être dûs au cycle à 5 éléments.

2°- Iodures d'ammonium quaternaires

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 20. Les écarts observés entre les valeurs mesurées et celles calculées par la systématique sont de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales sauf avec les cations contenant un noyau imidazole pour

.../...

Nature du cation associé à I^-	$10^6 \chi_{\text{exp.}}$	M	$10^4 \chi_M \text{ exp.}$	$10^4 \chi_M$ (tables)
Benzothiazolium N-méthylé.	-0,538	277	-1,49	-1,46
Benzothiazolium N-éthylé	-0,554	291	-1,61	-1,58
Méthyl-2 benzothiazolium N-méthylé	-0,540	291	-1,57	-1,58
Méthyl-2 benzothiazolium N-éthylé	-0,560	305	-1,70	-1,70
Quinoléinium N-méthylé	-0,542	271	-1,46	-1,46
Quinoléinium N-éthylé	-0,556	285	-1,58	-1,58
Méthyl-2 quinoléinium N-méthylé	-0,565	285	-1,61	-1,58
O.Phénantrolium N-éthylé	-0,553	336	-1,86	-1,89
Méthyl-1 benzimidazolium N-méthylé	-0,552	274	-1,51	-1,49 ^a
Méthyl-1 benzimidazolium N-éthylé	-0,568	288	-1,64	-1,61 ^a
Diméthyl-1,2 benzimidazolium N-méthylé	-0,558	288	-1,61	-1,61 ^a
Méthyl diéthylcyclohexyl ammonium	-0,620	297	-1,84	-1,84
Triéthylcyclohexyl ammonium	-0,638	311	-1,98	-1,96

Tableau 20- Valeur des susceptibilités diamagnétiques
de quelques iodures d'ammonium quaternaires

(a) : sans tenir compte de l'incrément du cycle
imidazole.

lesquels nous avons été amené à ne pas tenir compte de l'incrément attribué à ce cycle ($+ 8,0 \times 10^{-6}$ u.é.m.). Le diamagnétisme des ions ammonium quaternaires peut être déduit à partir des résultats expérimentaux obtenus sur les iodures en retranchant le diamagnétisme de I^- ($44,6 \times 10^{-6}$ u.é.m.); il peut également être calculé à partir des tables sans tenir compte de la structure ammonium quaternaire..

Les incertitudes sur l'évaluation du diamagnétisme ne sont donc pas négligeables: elles peuvent atteindre 1 à 2 % aussi bien sur les accepteurs que sur les cations; cela entraîne une erreur relative sur le paramagnétisme d'autant plus importante que celui-ci est plus faible et qui peut devenir considérable dans le cas de substances très faiblement paramagnétiques.

V - VARIATIONS THERMIQUES DU PARAMAGNETISME AU-DESSUS DE 77K.

Les susceptibilités paramagnétiques molaires sont obtenues à partir des valeurs expérimentales, mesurées sur des échantillons polycristallins, en retranchant le diamagnétisme évalué précédemment:

$$\chi_M(T) = \chi_{M \text{ exp.}}(T) - \chi_{M \text{ dia.}}$$

On rencontre différents types de comportement : certains composés présentent un paramagnétisme qui augmente avec la température, d'autres , un paramagnétisme pratiquement constant; enfin certaines variations sont d'allure générale décroissante dans le domaine de température exploré ⁽⁷⁶⁾.

1°- Paramagnétisme croissant avec la température.

Un grand nombre d'associations salines présente, à température ambiante, un paramagnétisme très faible, parfois non détectable par la méthode statique. Selon KEPLER ⁽⁵⁷⁾ les spins appartenant à deux molécules voisines sont appariés deux à deux pour former des sortes de supermolécules: ces édifices sont donc diamagnétiques, mais s'il existe un état triplet situé au-dessus de l'état singulet et séparé de ce dernier par une énergie J pas trop élevée, il en résulte comme nous l'avons vu précédemment, une contribution paramagnétique dont l'expression s'écrit:

$$\chi = \frac{2 N g^2 \mu_B^2}{kT} \frac{1}{3 + e^{J/kT}} \quad (1)$$

N représente ici la moitié du nombre d'anions radicaux, les autres symboles ont leur signification habituelle.

a) Sels simples de T.C.N.Q.

L'expression (1) rend compte qualitativement des variations expérimentales sur un certain nombre de sels simples de TCNQ⁻ (figure 18), mais l'accord quantitatif est médiocre en raison d'abord des incertitudes sur χ_M (paramagnétisme faible). Cependant, si pour chaque point expérimental, on calcule la valeur de J à partir de l'expression (1) on trouve que celle-ci ne reste pas constante, mais diminue d'une manière sensiblement linéaire lorsque la température augmente (tableau 22). Ce phénomène déjà observé par KEPLER sur les composés triphénylméthylarsonium (TCNQ)₂ et Cs₂(TCNQ)₃ peut s'expliquer par la dilatation des réseaux cristallins qui entraîne une diminution de l'interaction entre deux spins voisins.

b) Sels complexes de T.C.N.Q.

On rencontre un paramagnétisme de même nature sur deux sels complexes de TCNQ (figure 19) mais les valeurs de J correspondantes sont plus faibles. Le composé triéthylammonium-(TCNQ)₂ a été étudié par KEPLER (57) qui trouve un accord satisfaisant avec l'expression (1) en prenant $J = 0,041$; SOOS et HUGUES (77) ont réinterprété ses résultats avec un modèle de chaîne alternée correspondant à une valeur de $\delta = 0,15$. Nos propres chiffres diffèrent légèrement de ceux de KEPLER à cause de l'évaluation du diamagnétisme: ils peuvent s'interpréter quantitativement ainsi que le montre la figure 20 à l'aide de l'expression (1) avec $\frac{J}{K} = 415$ K soit $J = 0,036$ eV, valeur intermédiaire entre celle citée plus haut et celle obtenue par CHESNUT (59) à partir de mesures de R.P.E. (0,034 eV).

Le composé similaire diéthylcyclohexylammonium (TCNQ)₂, comme les sels simples, ne suit pas exactement la loi théorique: J passe de 0,09 à 0,065 eV entre 150 et 350 K.

c) Sels simples de B

Aucune variation de susceptibilité n'a pu être décelée par la méthode statique; de plus les valeurs de χ_M mesurées à température ambiante sur les composés salins sont plus faibles que

ne le laisse prévoir le diamagnétisme évalué à partir de données expérimentales sur B neutre et les différents cations (tableau 21). Il semble que cette anomalie doit être attribuée à une augmentation du diamagnétisme du squelette lorsqu'on passe de B neutre à la forme réduite B^- ; la méthode statique échoue donc pour étudier le paramagnétisme de ces composés qui présentent, en R.P.E., un signal faible à température ambiante et qui augmente en chauffant.

Nature du cation M^+	$10^4 \chi_M \text{ exp.}$	$10^4 \chi_M \text{ dia.}$
Quinoléinium N-méthylé	- 2,87	- 2,57
Diméthyl-1,2 benzimidazolium N-méthylé	- 2,87	- 2,71
Benzothiazolium N-méthylé	- 2,71	- 2,57

Tableau 21- Comparaison entre la susceptibilité mesurée à température ambiante et le diamagnétisme sur quelques composés $B^{\cdot-}M^+$.

2° - Paramagnétisme dépendant peu de la température.

Un grand nombre de sels complexes de TCNQ présentent un paramagnétisme qui varie peu avec la température (figure 21) et dont la valeur à 300K est voisine de 6×10^{-4} u.é.m. pour les composés de stoechiométrie 1:2. Aucun des modèles de chaînes linéaires développés plus haut ne permet de rendre compte d'une telle allure de variations. Selon KEPLER ⁽⁵⁷⁾ qui avait étudié en particulier le composé quinoléinium $(TCNQ)_2$ il s'agirait d'un paramagnétisme de PAULI, hypothèse qui semble confirmée par R.P.E. ⁽⁷⁸⁾. Nous remarquons cependant qu'entre la température ambiante et celle de l'azote liquide χ_M diminue, selon les composés, de 15 à 30 %.

3° - Autres variations.

Les autres composés étudiés présentent des susceptibilités paramagnétiques qui, compte tenu de leurs variations thermiques, semblent résulter de l'apport de plusieurs contributions: en

plus des deux types de paramagnétismes déjà rencontrés, il peut s'ajouter un terme de CURIE.

La figure 22 représente la susceptibilité de trois sels complexes de formule $(M^+TCNQ^-)_2$ TCNQ : le paramagnétisme observé est plus faible que dans les sels doubles et présente un minimum.

Sur la figure 23, on a rassemblé certains sels complexes de TCNQ de stoechiométrie 1:2 qui ne rentrent pas dans les catégories précédentes; plusieurs de ces variations d'allure décroissante en fonction de la température, peuvent être assimilées à des lois de CURIE-WEISS, mais dans une partie seulement du domaine exploré.

La figure 24 illustre le comportement du sel simple Phénazinium N-méthylé-TCNQ⁻ déjà étudié par des auteurs russes (³⁸) il présente un paramagnétisme dont la valeur à température ambiante est beaucoup plus grande que celle observée sur les autres sels simples et dont les variations thermiques suggèrent la superposition d'un terme de CURIE et d'un terme constant; on peut rendre compte des valeurs expérimentales par l'expression:

$$\chi_M = 3,0 \times 10^{-4} + \frac{0,055}{T} \text{ u.é.m.}$$

où le terme de CURIE correspond à 15 % des spins environ.

La figure 25 montre enfin les variations obtenues sur deux dérivés salins de A: le sel simple avec le cation benzothiazolium N-méthylé suit sensiblement une loi de CURIE, mais avec une constante correspondant à 15% des spins seulement ce qui n'exclut pas l'existence d'un autre type de paramagnétisme masqué par le terme de CURIE; le sel complexe avec le cation diméthyl-1,2 benzimidazolium N-méthylé présente des variations d'allure curieuse qui semblent difficiles à interpréter même par superposition de plusieurs termes.

4° - Transformations à l'état solide.

Il est possible de passer par voie thermique d'un type de comportement magnétique à un autre: cette observation a été faite sur deux sels complexes de TCNQ (figure 26). A partir

Fig. 18- Paramagnétisme croissant avec la température
Sels simples de TCNQ.

- V : Diéthylcyclohexylammonium (2,33)
- Δ : Benzothiazolium N-méthylé (2,07)
- X : Méthyl-1 benzimidazolium N-méthylé (2,06)
- : Diméthyl-1,2 benzimidazolium N-méthylé (2,16)
- o : 0.phénantroline N-méthylé (2,38)

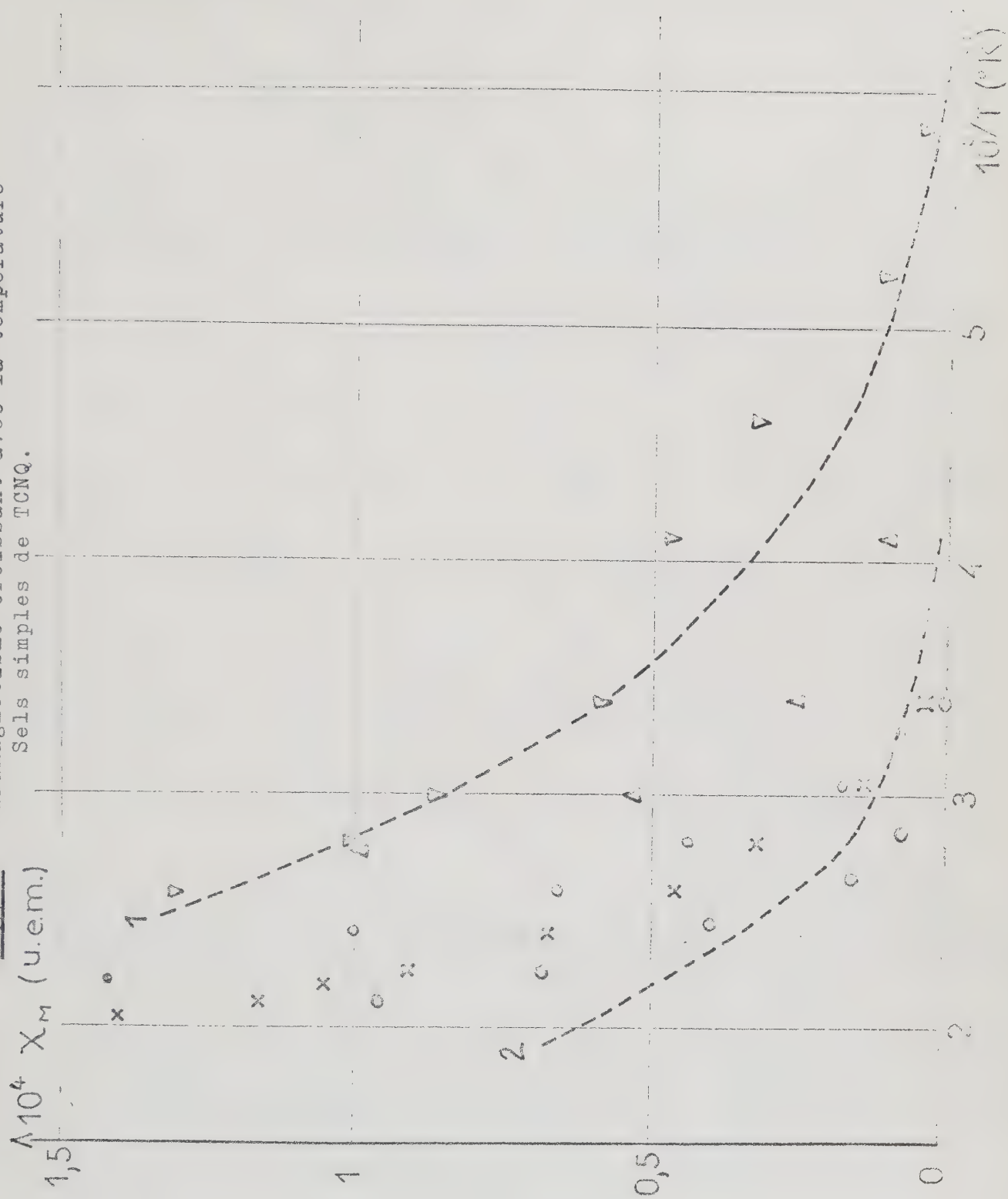
(Le chiffre entre parenthèses indique la valeur du diamagnétisme qui a été retranchée des valeurs expérimentales)

En pointillé sont figurées les courbes théoriques obtenues à partir de l'expression (1) et correspondant au valeurs de J

- courbe 1 J = 0,11 eV

- courbe 2 J = 0,16 eV

Fig.18 - Paramagnétisme croissant avec la température-
Sels simples de TCNQ.



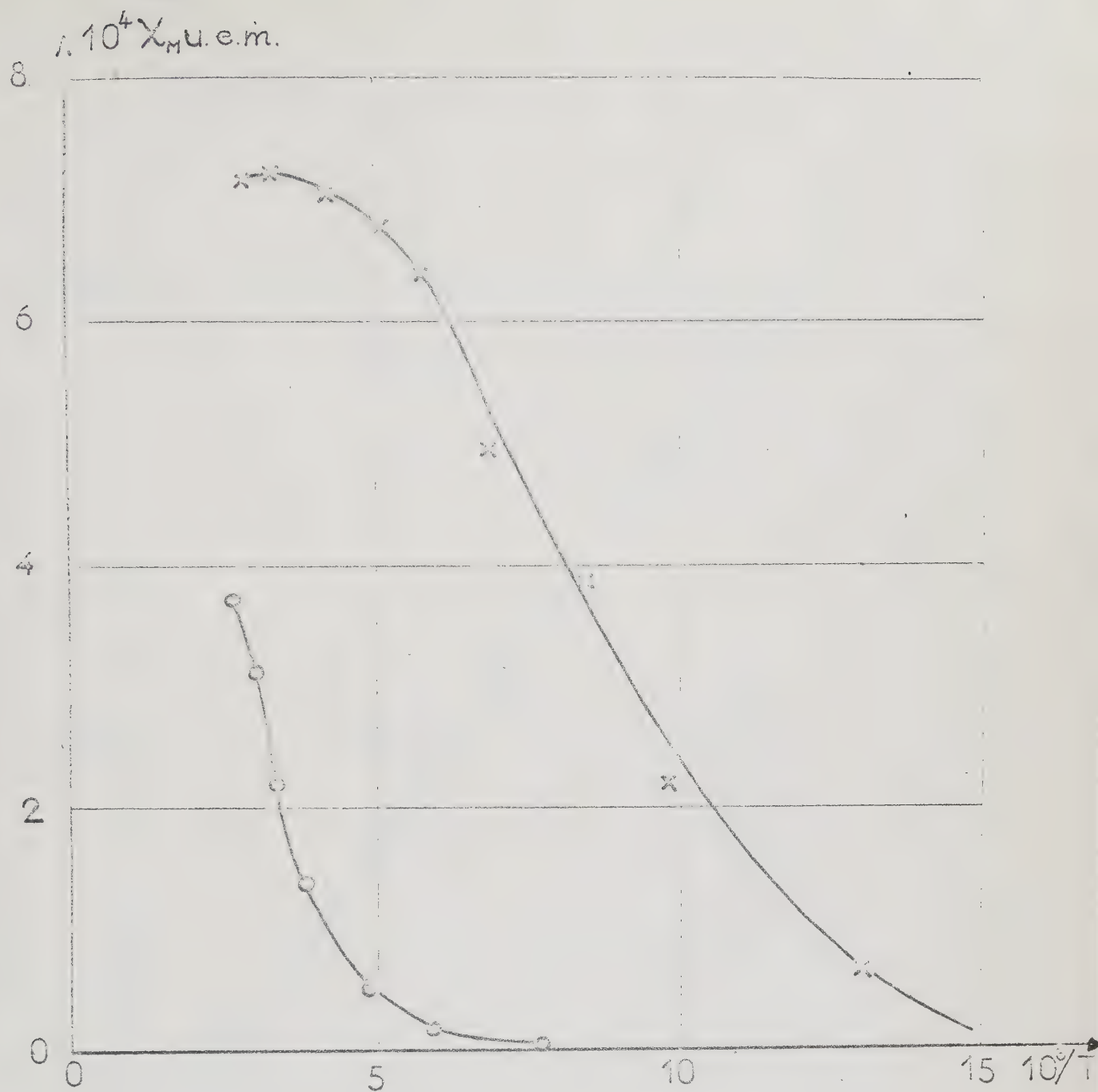


Fig.19- Paramagnétisme croissant avec la température-
Sels complexes de TCNQ.

x : Triéthylammonium $(\text{TCNQ})_2$ (2,94)

o : Diéthylcyclohexylammonium $(\text{TCNQ})_2$ (3,33)

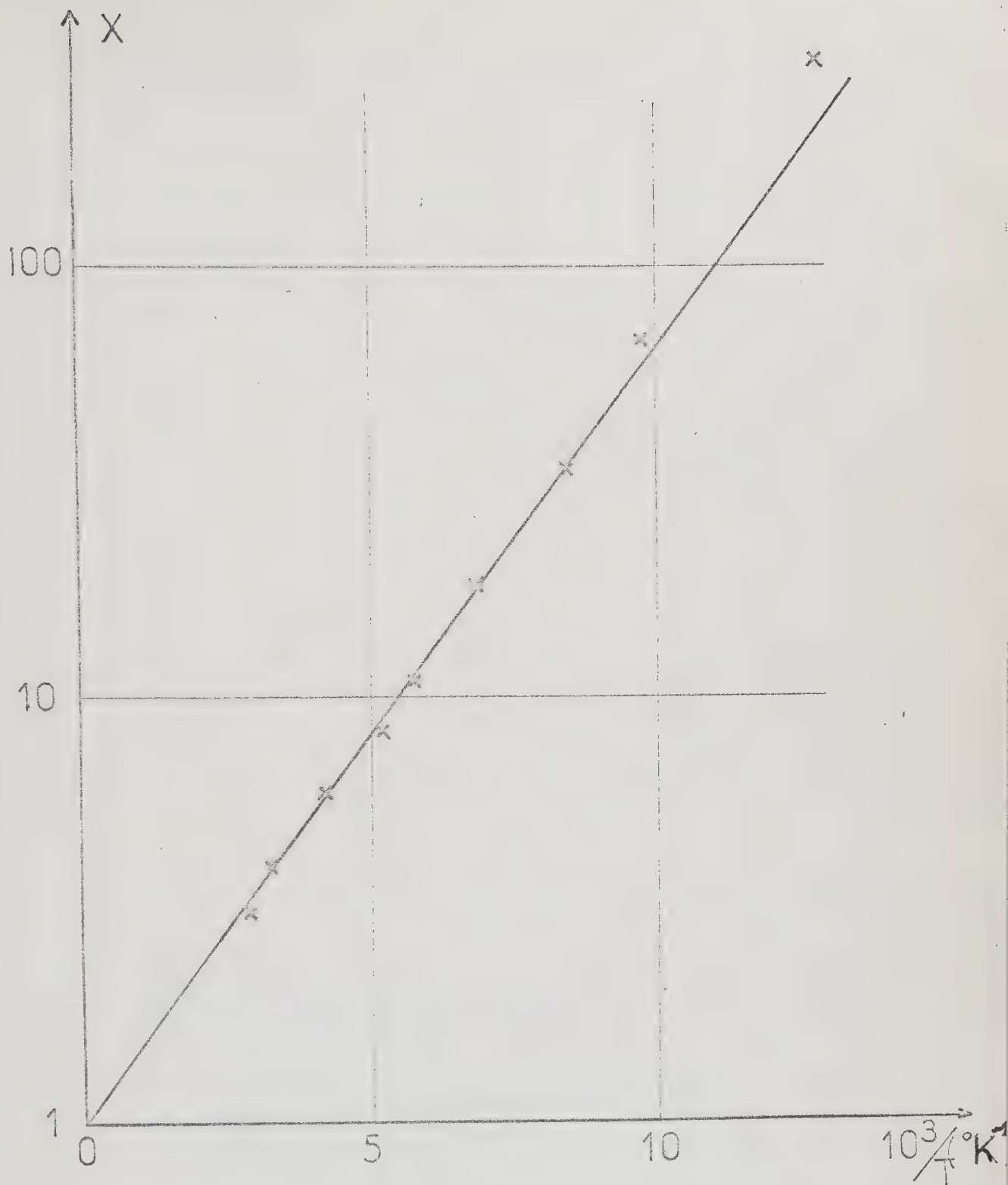


Fig.20- Vérification de la loi théorique (expression(1))
et calcul de J pour le complexe TEA-(TCNQ)₂

On pose:
$$X = \frac{8N\mu_B^2}{k} \frac{1}{\chi_M T} - 3 = \frac{1,50}{\chi_M T} - 3$$

En portant Log X en fonction de $1/T$ on obtient une droite
de pente J/r .

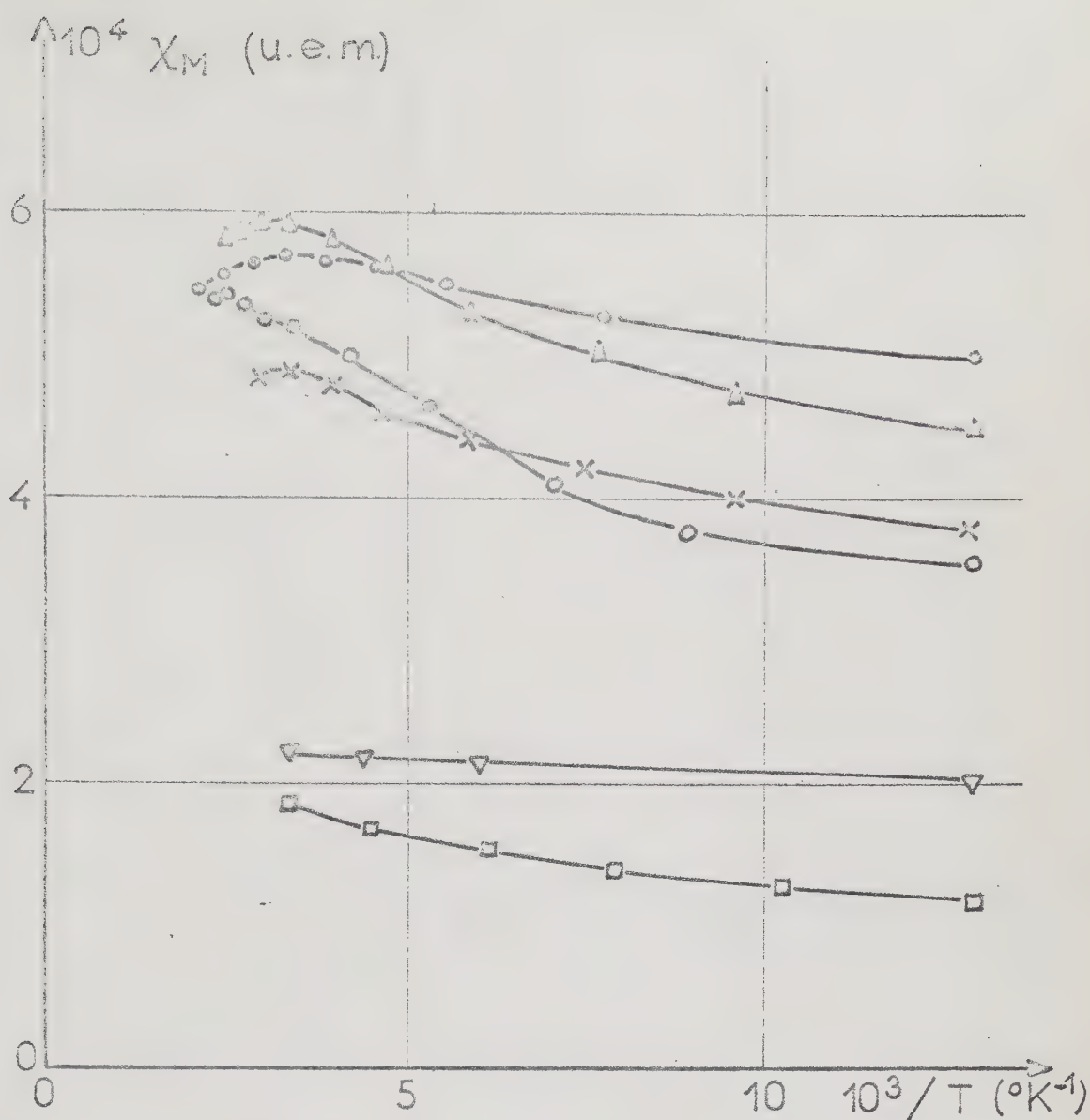


Fig.21- Paramagnétisme dépendant peu de la température.

1- Sels complexes de stoechiométrie 1:2 ($M^+TCNQ^{\cdot-}$, TCNQ)

- : Acridinium (3,31)
- ▲ : Méthyl-2 benzothiazolium N-méthylé (3,16)
- : Diméthyl-1,2 benzimidazolium N-méthylé (3,16)
- X : O.phénantroline N-méthylé (3,38)

Les composés suivants présentent un comportement analogue:

- Quinoléinium (2,95)(5,49)
- Méthyl-2 quinoléinium N-méthylé (3,18) (5,92)
- Acridinium N-méthylé (3,43) (5,55)
- Diméthyl-1,2 benzimidazolium (3,05) (6,38)
- β naphthothiazolium N-méthylé (3,53)(6,01).

(Le deuxième chiffre entre parenthèses indique la valeur du paramagnétisme à 300K).

2- Sels complexes de stoechiométrie intermédiaire

- ▽ : Méthyl-1 benzimidazolium (2,48)
- : O.phénantroline (2,68)

les valeurs de χ_M sont rapportées à la formule
 $(M^+TCNQ^{\cdot-})$, $1/2$ TCNQ.

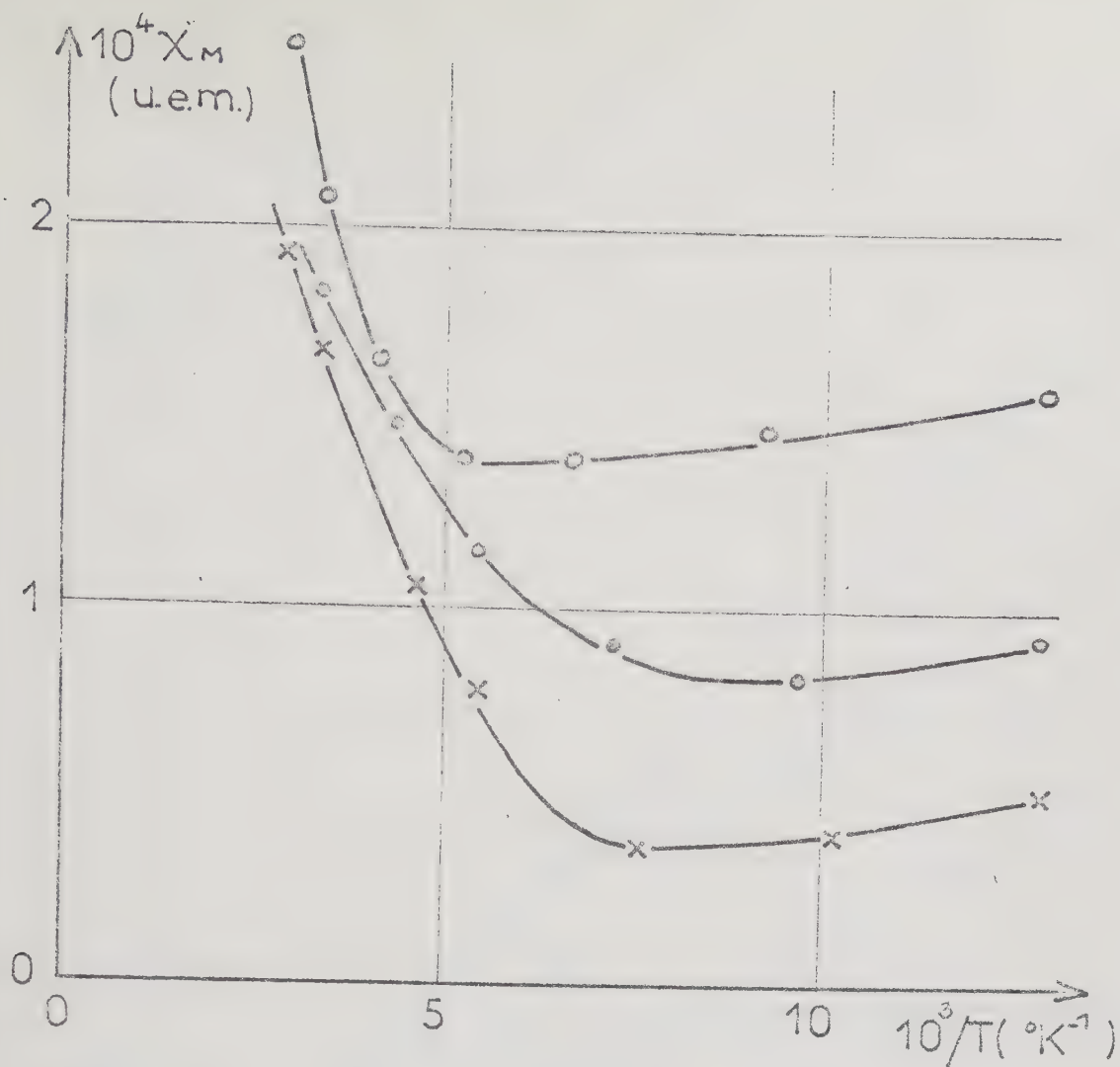


Fig.22- Paramagnétisme de sels complexes de TCNQ de stoechiométrie intermédiaire.

X : Benzothiazolium N-méthylé (2,60)

• : Quinoléinium N-méthylé (2,56)

o : Méthyl-1 benzimidazolium N-méthylé (2,58)

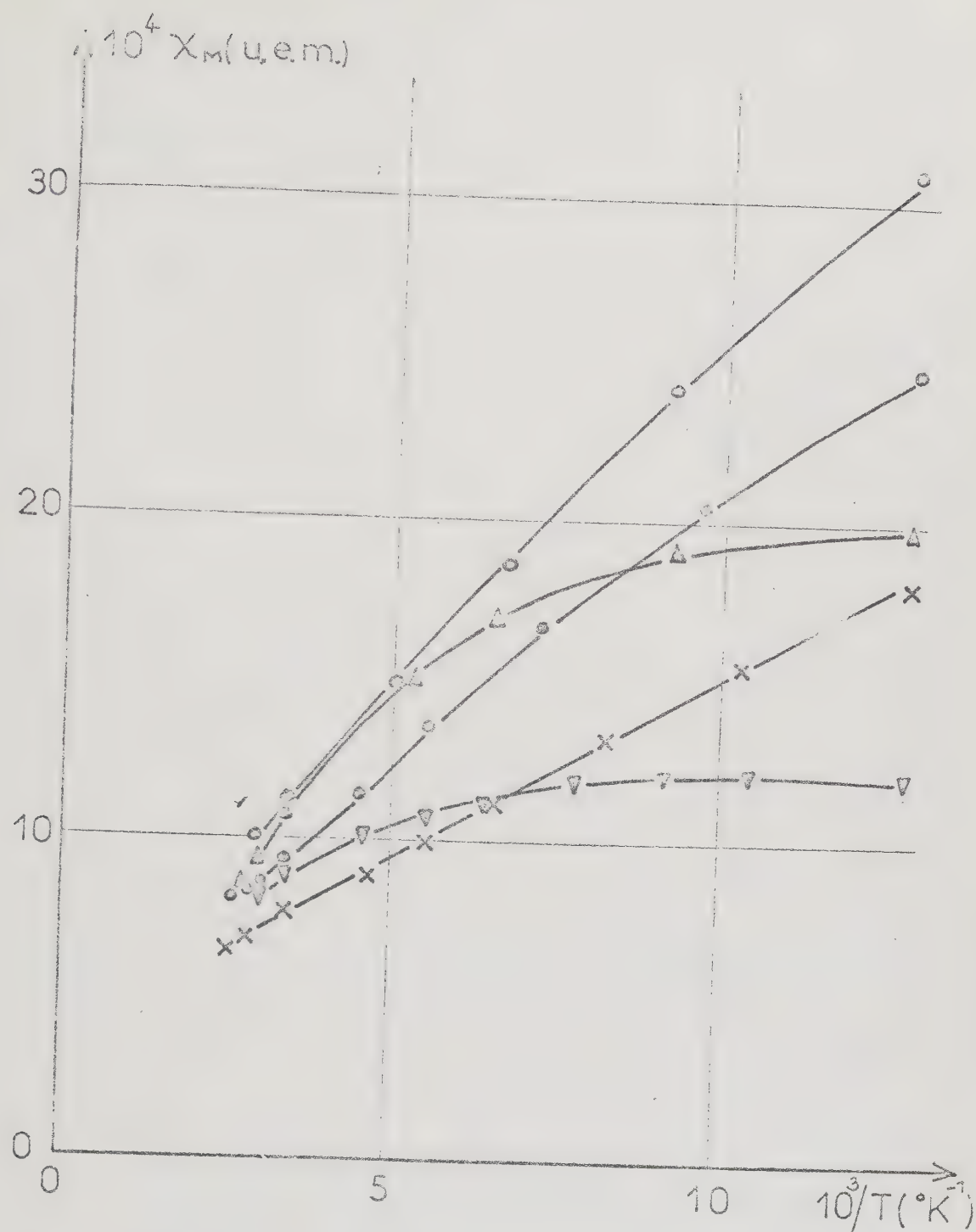


Fig.23- Paramagnétisme de sels complexes de TCNQ de stoechiométrie 1:2.

- : Quinoléinium N-éthylé (3,18)
- : Méthyl-2 quinoléinium N-éthylé (3,30)
- ▲ : Méthyl-2 benzothiazolium N-éthylé (3,28)
- ▼ : Méthyl-1 benzimidazolium N-éthylé (3,17)
- X : Méthyl-diéthylcyclohexylammonium (3,42)

Les composés suivants présentent un comportement analogue:

- Acridinium N-éthylé (3,54) (8,90)
- O.phénantrolium N-éthylé (3,50) (10,5)
- Triéthylcyclohexylammonium (3,54) (10,5)

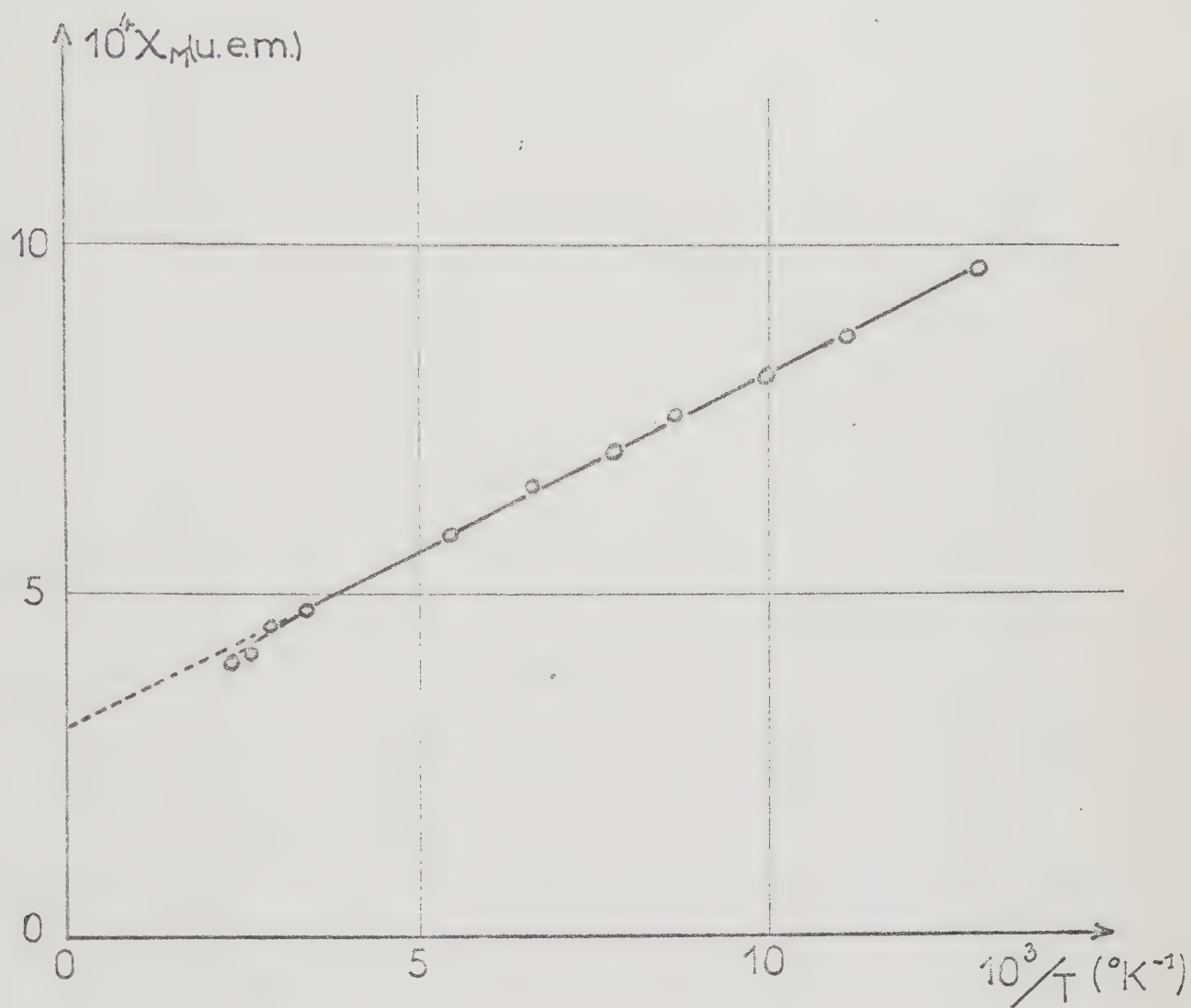


Fig.24 - Paramagnétisme du sel simple Phénazinium-N-méthylé TCNQ. (2,32)

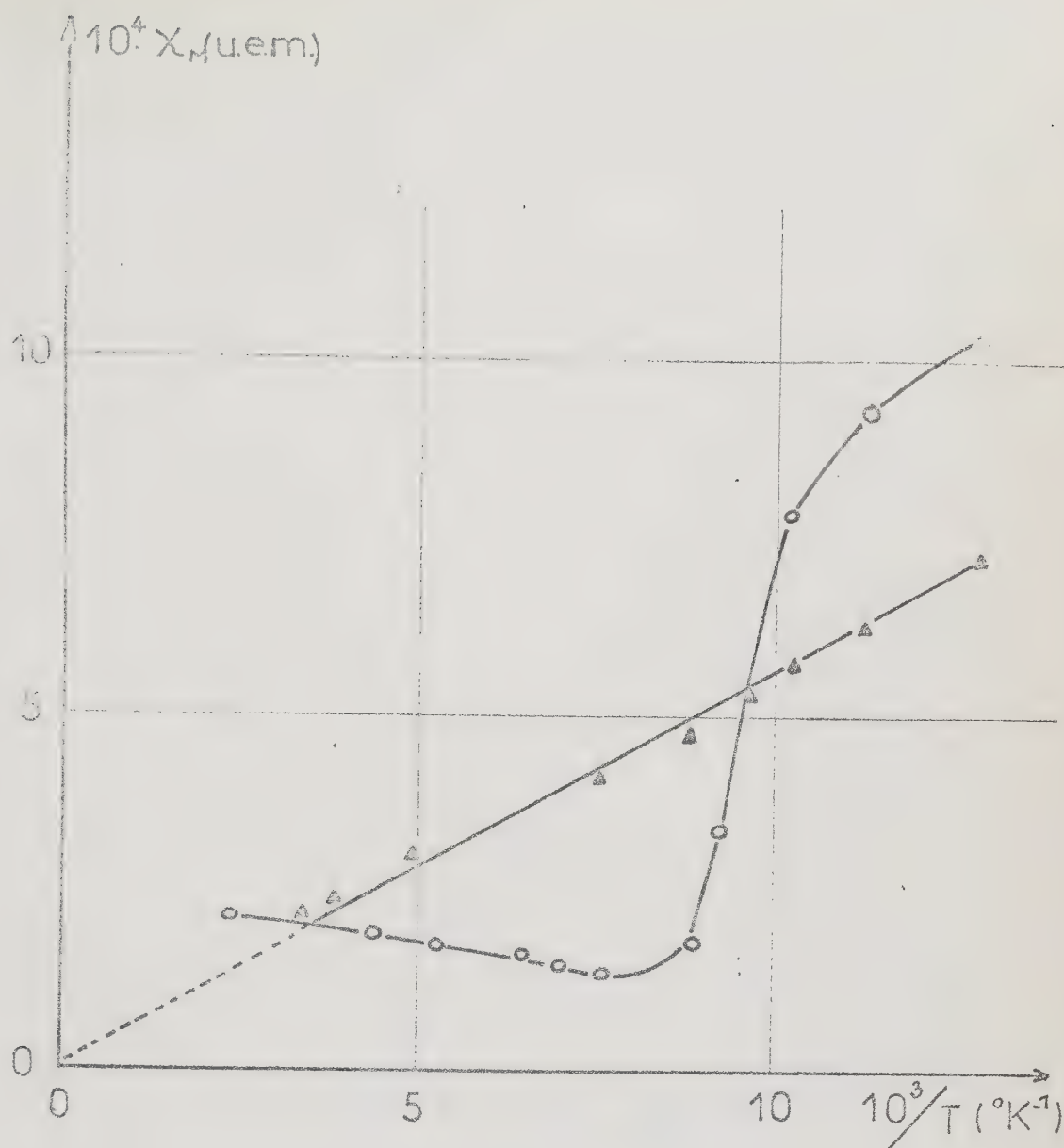


Fig.25 - Paramagnétisme de deux associations salines obtenues à partir du dicyanométhylène-9 trinitro-2,4,7 fluorène (A)

▲ : Benzothiazolium N-méthylé -A (2,57)

○ : Diméthyl-1,2 benzimidazolium N-méthylé -(A)₂
(4,16)

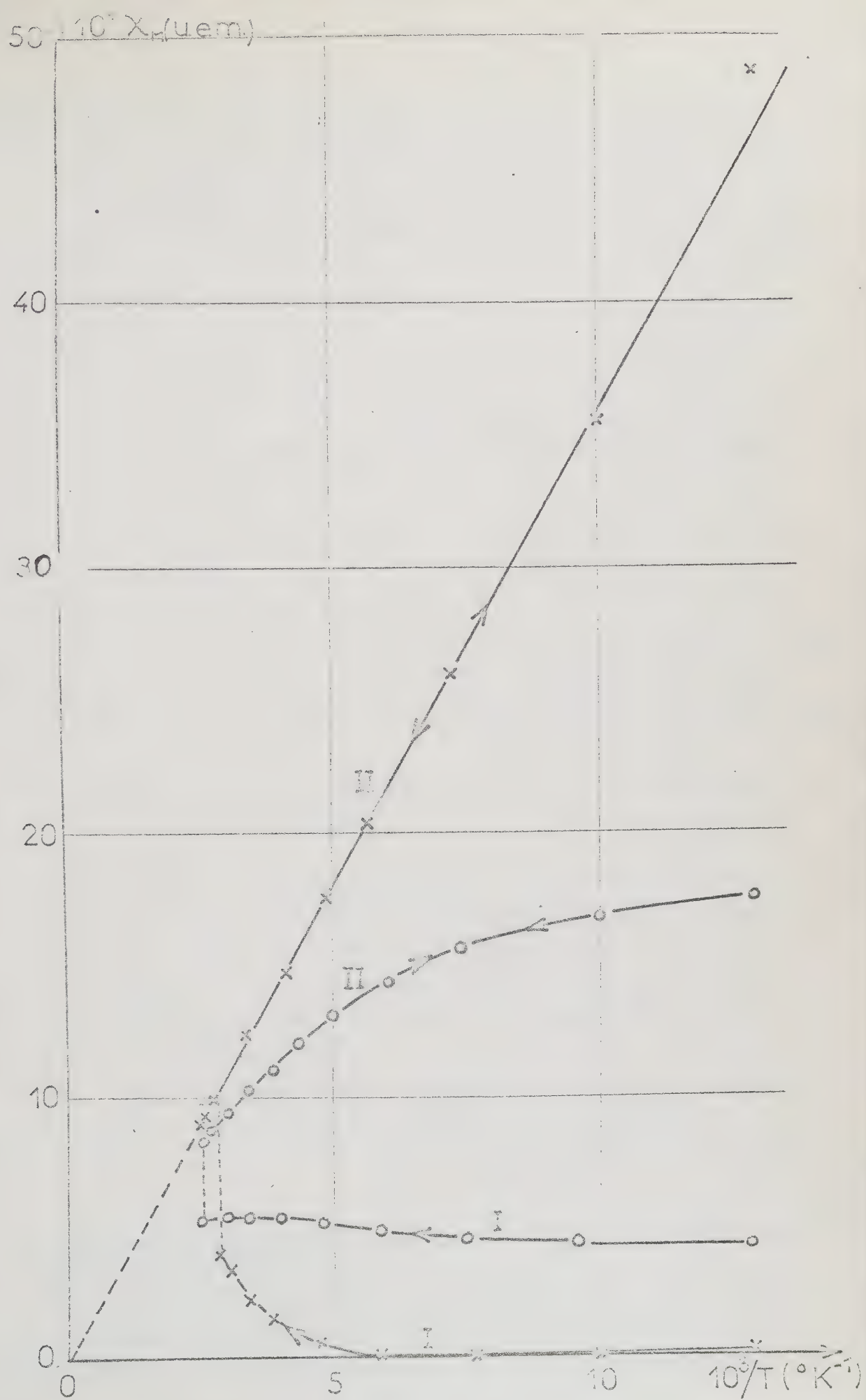


Fig.26- Transformations thermiques

X : Diéthylcyclohexylammonium $(\text{TCNQ})_2$
 o : Diéthylcyclohexylammonium $(\text{TCNQ})_2$
 + : Diéthylcyclohexylammonium $(\text{TCNQ})_2$

d'une température voisine de 100°C , χ augmente brusquement et sa variation thermique devient très différente (courbe II) Ce phénomène semble irréversible: en effet, lorsque les échantillons sont refroidis en dessous de la température à laquelle la discontinuité a été observée, on ne retrouve pas la courbe I. Une des formes transformées suit une loi de CURIE, avec une constante correspondant à la totalité des spins tandis que l'autre présente un comportement analogue à celui déjà rencontré sur certaines espèces de la même famille (figure 23) et identique à celui observé sur le composé de structure chimique très voisine o.phénantroline N-éthylé-(TCNQ)₂.

Nous avons indiqué au chapitre précédent que ces transformations s'accompagnaient de différences importantes dans les propriétés électriques ainsi que de modifications de la maille cristalline. L'analyse enthalpique différentielle (appareil PERKIN ELMER, type DSC-1B) confirme l'existence de changement de phase à l'état solide: les signaux observés correspondent aux enthalpies suivantes:

-O.phénantroline N-méthylé..... - 1180 cal/mole
-diéthylcyclohexylammonium..... + 1160 cal/mole.

La première transformation, exothermique, correspondrait au passage d'une forme métastable (obtenue par cristallisation à partir des solutions) à une forme de plus grande stabilité, ce qui est en accord avec sa non-réversibilité. Par contre, le caractère endothermique de la seconde ne permet pas de rendre compte de sa non-réversibilité.

Ces transformations sont à rapprocher de celles observées sur le complexe triphénylméthyl phosphonium (TCNQ)₂ ⁽⁵⁷⁾ et ⁽⁷⁹⁾ à ⁽⁸³⁾ ainsi que sur le composé chloranile-potassium ⁽⁸⁴⁾.

5° - Influence des conditions de préparation et de cristallisation des composés.

Les propriétés magnétiques ne dépendent pas de la méthode de préparation utilisée, ni du fait que les échantillons soient recristallisés une ou plusieurs fois dans l'acétonitrile; il y

a une exception qui porte sur le composé diéthylcyclohexylammonium-(TCNQ)₂ qui subit une transformation thermique: la méthode de préparation B(H₂TCNQ) conduit à la forme I alors que la méthode D (action de la base sur TCNQ) donne un mélange des formes I et II.

Par contre, on peut observer des comportements magnétiques différents si on utilise d'autres solvants de recristallisation (figures 27 et 28). Ces différences pourraient être dues à la présence de molécules de solvant dans les réseaux cristallins qui modifieraient le champ interne; cependant aucune anomalie n'ayant été observée dans les constantes spectroscopiques (ϵ_{842} et r , voir chapitre I), il est plus vraisemblable que la nature du solvant intervient sur le mode de cristallisation ou sur la présence de défauts dans les réseaux.

IV - DISCUSSION-RELATION AVEC LES PROPRIETES ELECTRIQUES

Le paramagnétisme est dû à la présence des électrons célibataires qui sont vraisemblablement responsables de la conductivité électrique; il est donc logique de chercher à établir des corrélations entre les propriétés électriques et les propriétés magnétiques.

1° - Composés dont le paramagnétisme est dû à un état triplet.

SIEMONS (³⁹) avait observé que l'énergie d'activation de conductivité de certains complexes de TCNQ variait dans le même sens que l'énergie de séparation singulet-triplet.

Nos résultats expérimentaux montrent que cette corrélation n'a un sens qu'à l'intérieur de chaque famille de composés et de toute façon, elle demeure très approximative à cause des variations de J observées sur une même espèce (tableau 22) .

2°- Composés dont le paramagnétisme dépend peu de la température

Tous les composés répertoriés dans la légende de la figure 21 présentent des conductivités élevées et des énergies d'activation correspondantes, inférieures à 0,05 eV. Inversement, il n'existe que deux exceptions: le sel simple phénazinium N-méthylé- TCNQ et le sel complexe méthyl-diéthylcyclohexyl-ammonium(TCNQ)₂. Il semble donc exister une relation entre les

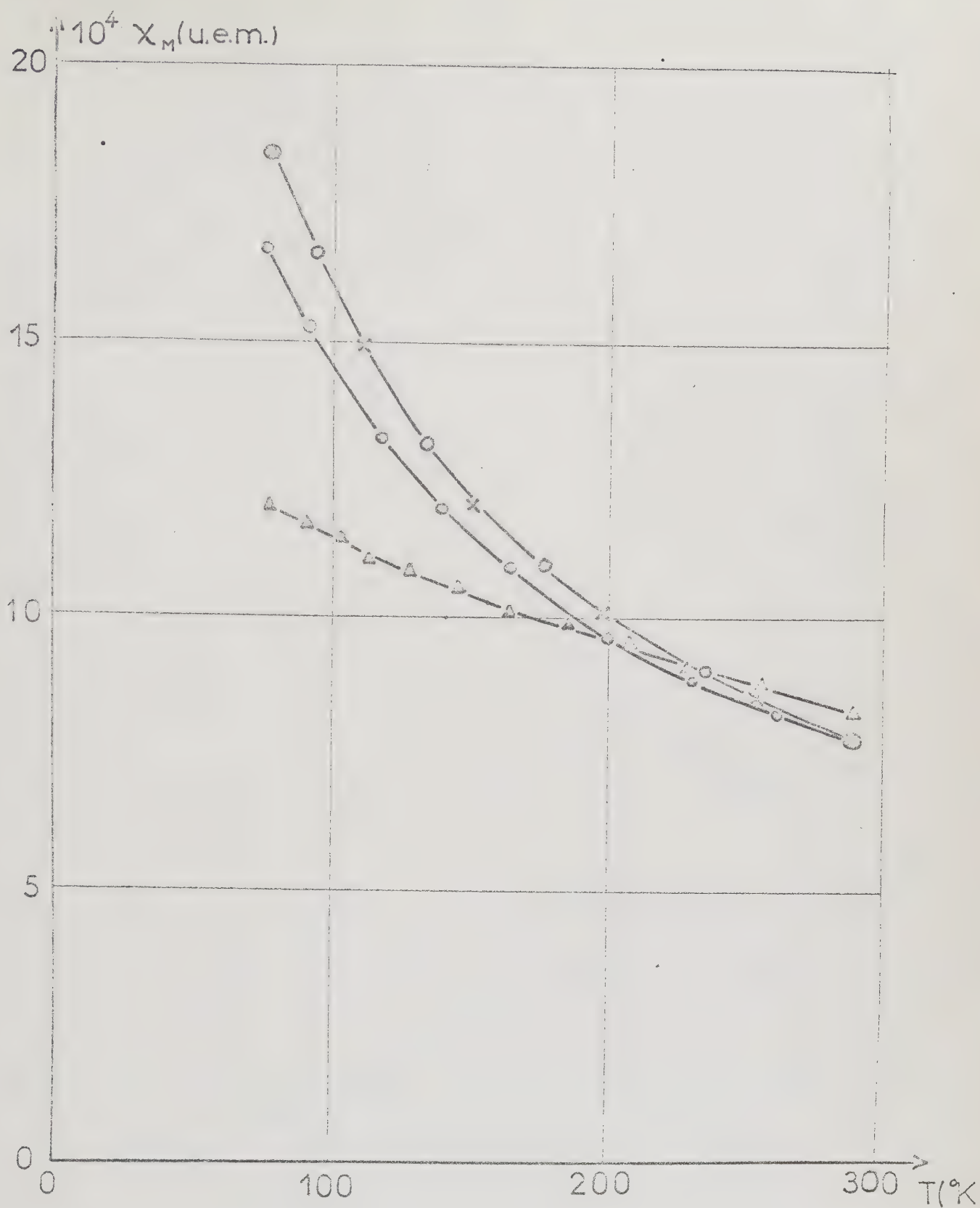


Fig.27- Paramagnétisme observé sur différents échantillons du sel complexe méthyl-diéthylcyclohexylammonium(TCNQ)₂.

- o : Brut de préparation
- x : recrystallisé dans l'acétonitrile
- : recrystallisé dans le tétrahydrofuranne
- ▲ : recrystallisé dans l'acétate d'éthyle.

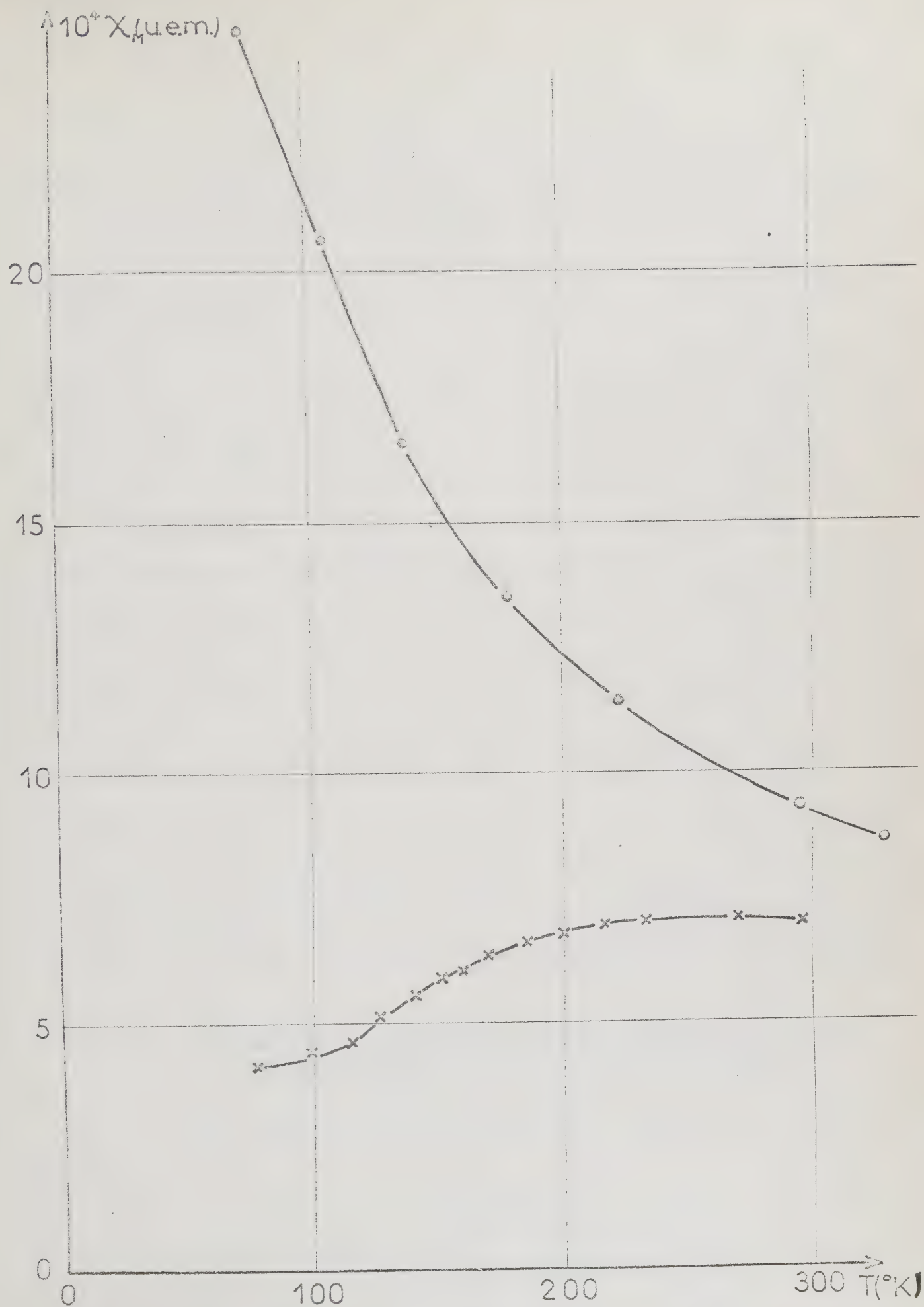


Fig.28- Paramagnétisme observé sur différents échantillons du sel complexe quinoléinium N-éthylé $(TCNQ)_2$

Nature du composé	Conductivité à 25°C ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	E (eV)	J (eV)
Cyano-4 quinoléinium N-méthylé..(TCNQ) ₂ (a)	1,0	0,08	0,018
Triéthylammonium.(TCNQ) ₂	0,15	0,14	0,036
Diéthylcyclohexylammonium(TCNQ) ₂	0,14	0,23	0,09-0,065
Triphénylméthylarsonium(TCNQ) ₂ (a)	2×10^{-2}	0,30	0,065
Imidazolium.....TCNQ	3×10^{-3}	0,18	0,12- 0,10
Diéthylcyclohexylammonium TCNQ	3×10^{-7}	0,34	0,11
Benzothiazolium N-méthylé TCNQ	$2,6 \times 10^{-6}$	0,35	0,13- 0,11
Méthyl-1 benzimidazolium N-méthylé.... TCNQ	7×10^{-8}	0,47	0,18 -0,12
O.Phénantrolinium N-méthylé.... TCNQ	7×10^{-8}	0,45	0,19 - 0,14
Diméthyl-1,2 benzimidazo- lium N-méthylé... TCNQ	7×10^{-10}	0,56	0,18 - 0,12

Tableau 22 - Corrélations entre l'énergie d'activation de conductivité (E) et l'énergie de séparation Singulet-triplet (J).

(a) : résultats de SIEMONS (³⁹)

conductivités l'élevées et le type de paramagnétisme représenté sur la figure 21 que KEPLER avait assimilé, dans le cas particulier du composé quinolénium(TCNQ)₂ à un paramagnétisme de PAULI. Cependant cette interprétation est peu compatible avec les variations observées qui sont loin d'être négligeables. Les courbes présentent, par ailleurs, un maximum très aplati au voisinage de la température ambiante. Nous avons donc cherché à rendre compte des résultats expérimentaux par superposition d'un terme constant qui représenterait le paramagnétisme de PAULI(χ_p) et d'une contribution due à des triplets χ_T analogue à celle que nous avons rencontrée antérieurement (expression (1)). Nous écrivons:

$$\chi_M = \alpha \chi_p + (1-\alpha) \chi_T$$

où α représente la fraction molaire de substance dont le paramagnétisme est constant.

En remplaçant χ_T par son expression numérique déduite de (1) il vient:

$$\chi_M = \alpha \chi_p + (1-\alpha) \left[\frac{1.50}{T} - \frac{1}{3+e^{J/kT}} \right] \quad (2)$$

Etant donné les températures auxquelles sont observés les maxima des courbes, la contribution du second terme est négligeable à 77 K ce qui permet d'évaluer le premier; l'amplitude de variation détermine α et on déduit enfin χ_p . L'accord ainsi obtenu entre les courbes théoriques et les variations expérimentales est excellent (figure 29). Il est alors logique d'essayer de voir s'il existe une relation entre la fraction des spins qui présentent un paramagnétisme de PAULI et la conductivité: on trouve que celle-ci augmente avec α (figure 30). Deux points se placent très mal sur la courbe, ce qui peut tenir principalement à deux causes:

1°/ les différences sur χ_p : un des points aberrants correspond à un composé (O.phénantroline-N-méthylé), pour lequel χ_p a une valeur assez différente des autres. Il n'y a aucune raison d'obtenir une relation entre le paramètre α et la conductivité si

la valeur du paramagnétisme de PAULI (liée à la densité de niveaux) n'est pas la même.

2°/ par suite du manque de données expérimentales à basse température nous n'avons pas tenu compte d'une éventuelle contribution d'un terme de CURIE dans le paramétrage.

Néanmoins, l'hypothèse d'un paramagnétisme de PAULI limité à une fraction des spins rend bien compte des conductivités électriques.

3° - Autres composés

Il n'est pas possible d'interpréter les résultats expérimentaux (figures 22 et 23) en l'absence de données à plus basse température. Une variation thermique complète entre 4,2 K (hélium liquide) et 300 K a été effectuée par R.P.E. * (figure 31).

Elle concerne le composé méthyl-2 benzothiazolium N-éthylé (TCNQ)₂.

Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux fournis par la méthode statique et s'interprètent bien à l'aide de l'expression (2), les différents paramètres ayant les valeurs suivantes:

$$\alpha = 0,58 \quad ; \quad \frac{J}{k} = 40 \text{ K} \quad \chi_p = 10^{-4} \text{ u.e.m./mole.}$$

(il convient d'ajouter un terme de CURIE correspondant à 1 % des spins environ).

Le point représentatif de ce composé se place mal sur la figure 30, mais cela n'est pas surprenant, la valeur de χ_p étant environ le double des autres.

En plus de cette variation thermique complète, quelques susceptibilités ont été mesurées par R.P.E. à la température de l'hélium liquide (tableau 23).

.../...

* Ce travail a été fait au Centre de Recherches Paul PASCAL par les soins de MM. AMIELL et DELHAES à qui nous tenons à exprimer nos vifs remerciements.

Fig.29- Interprétation du paramagnétisme de sels complexes de TCNQ.

Les courbes en pointillé ont été calculées à partir de l'expression (2)

$$\chi_M = \alpha \chi_p + (1-\alpha) \left[\frac{1,50}{T} - \frac{1}{3 + e^{J/kT}} \right]$$

Les valeurs des paramètres se rapportant à chaque espèce sont indiquées dans le tableau ci-dessous:

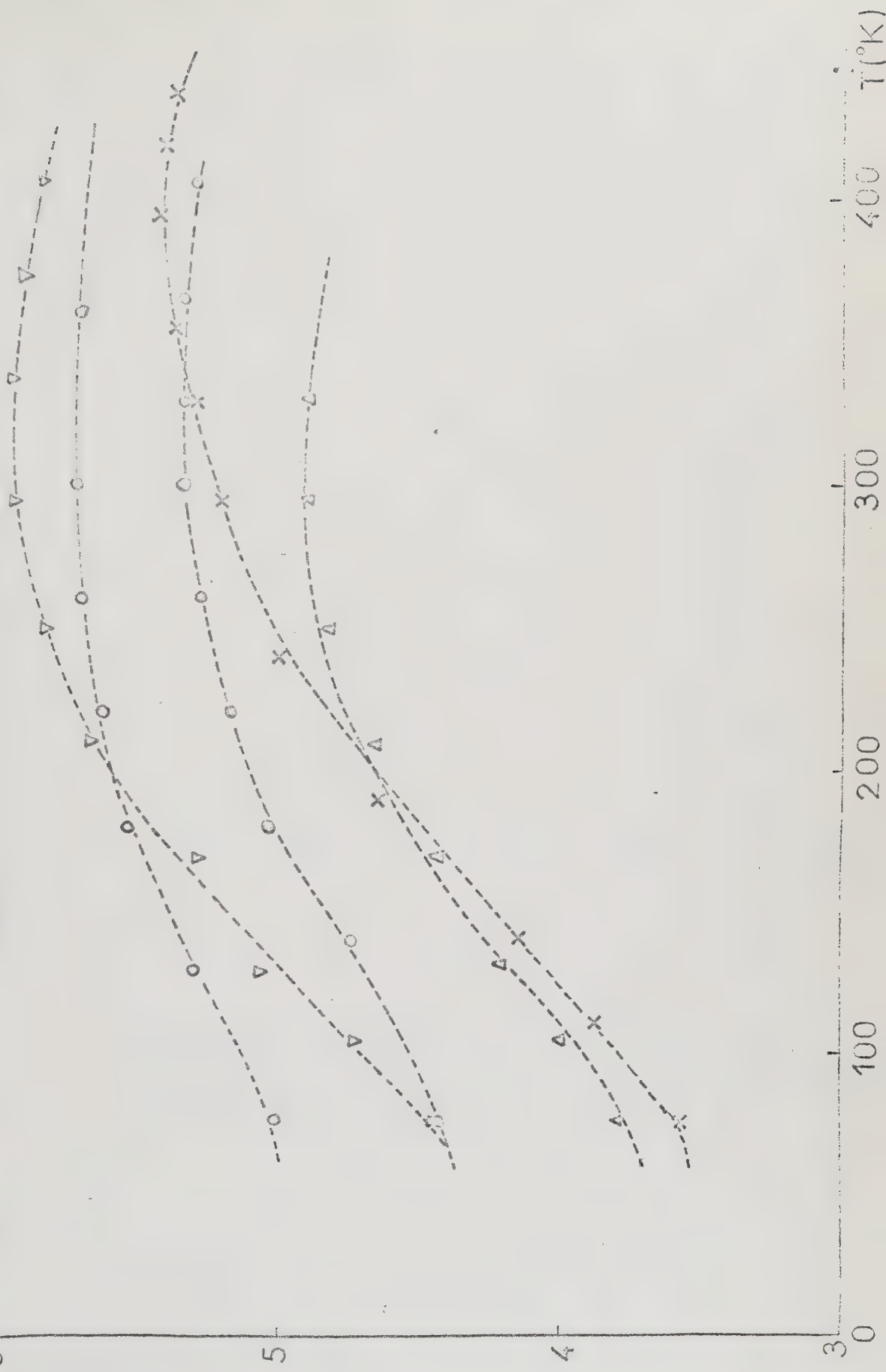
Nature du cation	$T_o = \frac{J}{k}$	α	$10^4 \chi_p$
Acridinium	480	0,88	5,68
Quinoléinium	530	0,84	5,24
Acridinium N-méthylé	510	0,80	5,31
O.phénantrolinium N-méthylé	480	0,80	4,56
Méthyl-2 Quinoléinium N-méthylé	510	0,79	5,77
Méthyl-2 Benzothiazolium N-méthylé	500	0,76	5,87
Diméthyl-1,2 Benzimidazolium N-méthylé	640	0,65	5,65

Points expérimentaux:

- ∇ : Méthyl-2 benzothiazolium N-méthylé
- o : Acridinium
- : Quinoléinium
- x : Diméthyl-1,2 benzimidazolium N-méthylé
- Δ : O.phénantrolinium N-méthylé

$10^4 \chi_M (\text{u.e.m.})$

Fig. 29-Interprétation du paramagnétisme de sels complexes de TCNQ.



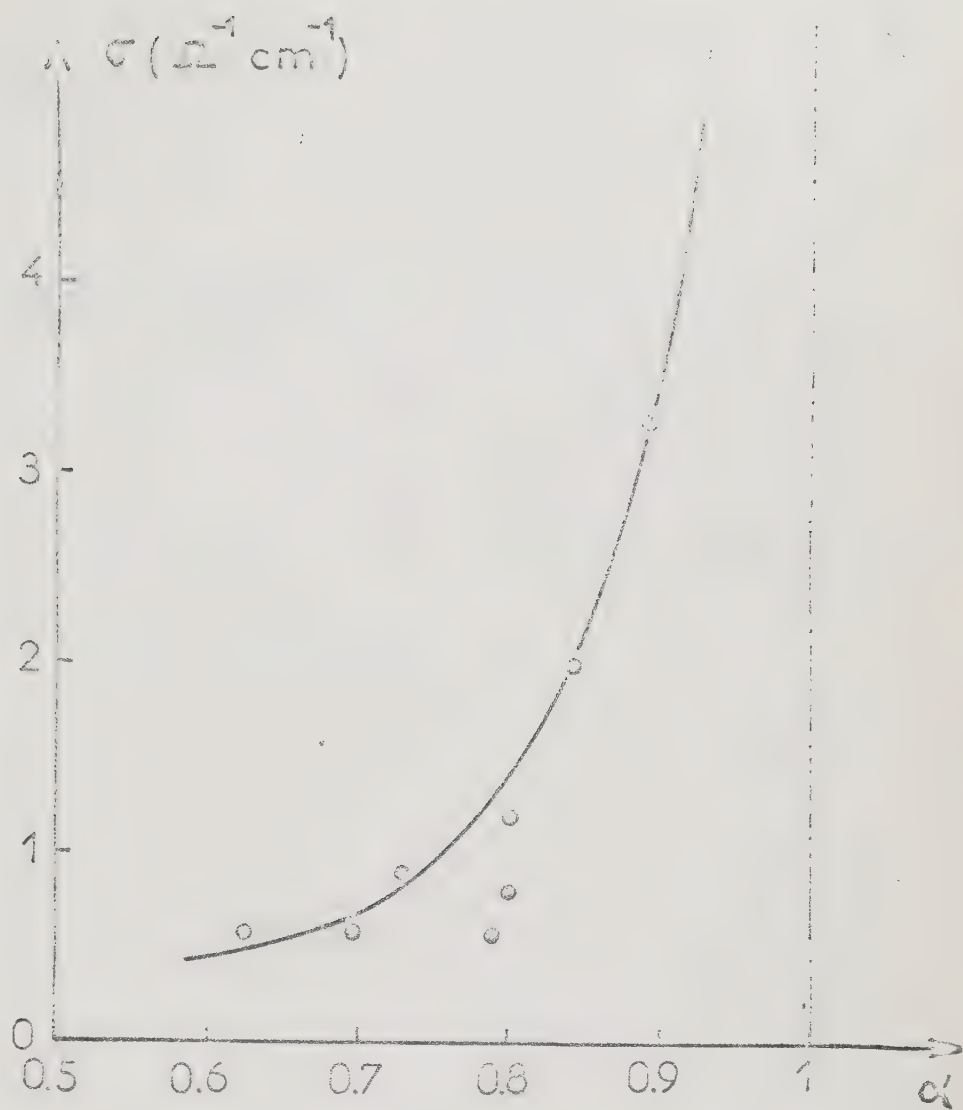
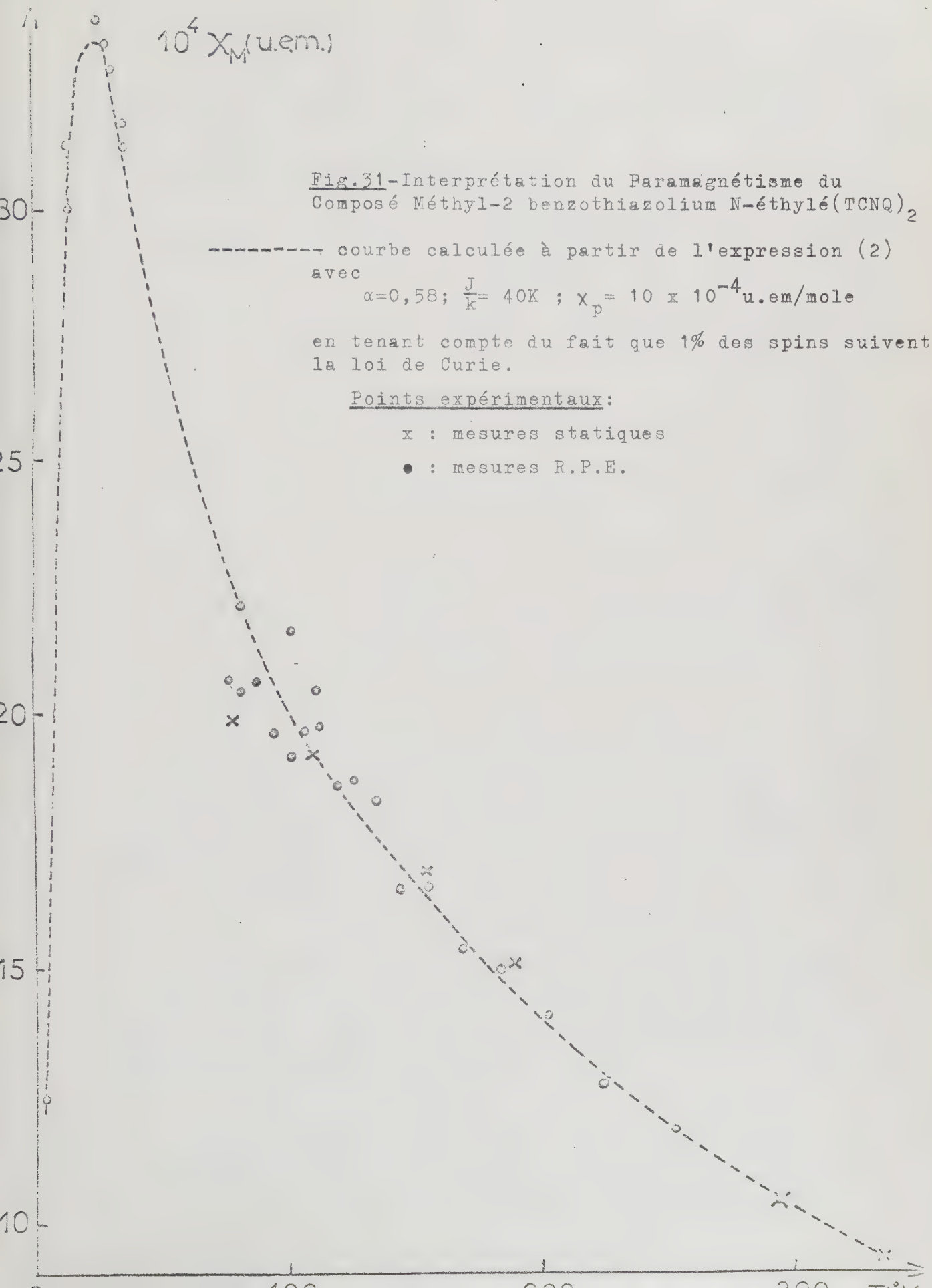


Fig.30-Relation entre la fraction paramagnétique indépendante de la température (α) et la conductivité de quelques sels complexes de TCNQ.



Nature du composé	$\chi_{4,2K}$
	χ_{300K}
Acridinium (TCNQ) ₂	3,1
Méthyl-diéthylcyclohexylammonium (TCNQ) ₂	0,87
Méthyl-1 benzimidazolium N-éthylé (TCNQ) ₂	1,90
(Benzothiazolium N-méthylé) ₂ (TCNQ) ₃	1,09
(Quinoléinium N-méthylé) ₂ (TCNQ) ₃	1,00

Tableau 23 - Mesure de susceptibilité à la température de l'hélium liquide.

Le composé acridinium (TCNQ)₂ étudié dans le groupe précédent présente une augmentation notable de paramagnétisme à 4,2 K qui peut s'interpréter par un terme de CURIE correspondant à 1,4 % des spins environ (KEPLER indiquait 1% dans le composé quinoléinium(TCNQ)₂).

L'absence de données expérimentales entre 4,2 et 77 K rend les paramétrages incertains. Nous proposons néanmoins une interprétation du paramagnétisme du composé méthyl-diéthylcyclohexylammonium -(TCNQ)₂ (figure 32) à l'aide de l'expression (2) les paramètres ayant les valeurs suivantes:

$$\alpha = 0,70 ; \frac{J}{k} = 30 \text{ K} ; \chi_p = 6 \times 10^{-4} \text{ u.é.m./mole.}$$

(le terme de CURIE apparaît comme tout à fait négligeable).

Le point représentatif de ce composé se place bien sur la figure 30 ce qui semble généraliser la relation entre la conductivité et le paramagnétisme de PAULI.

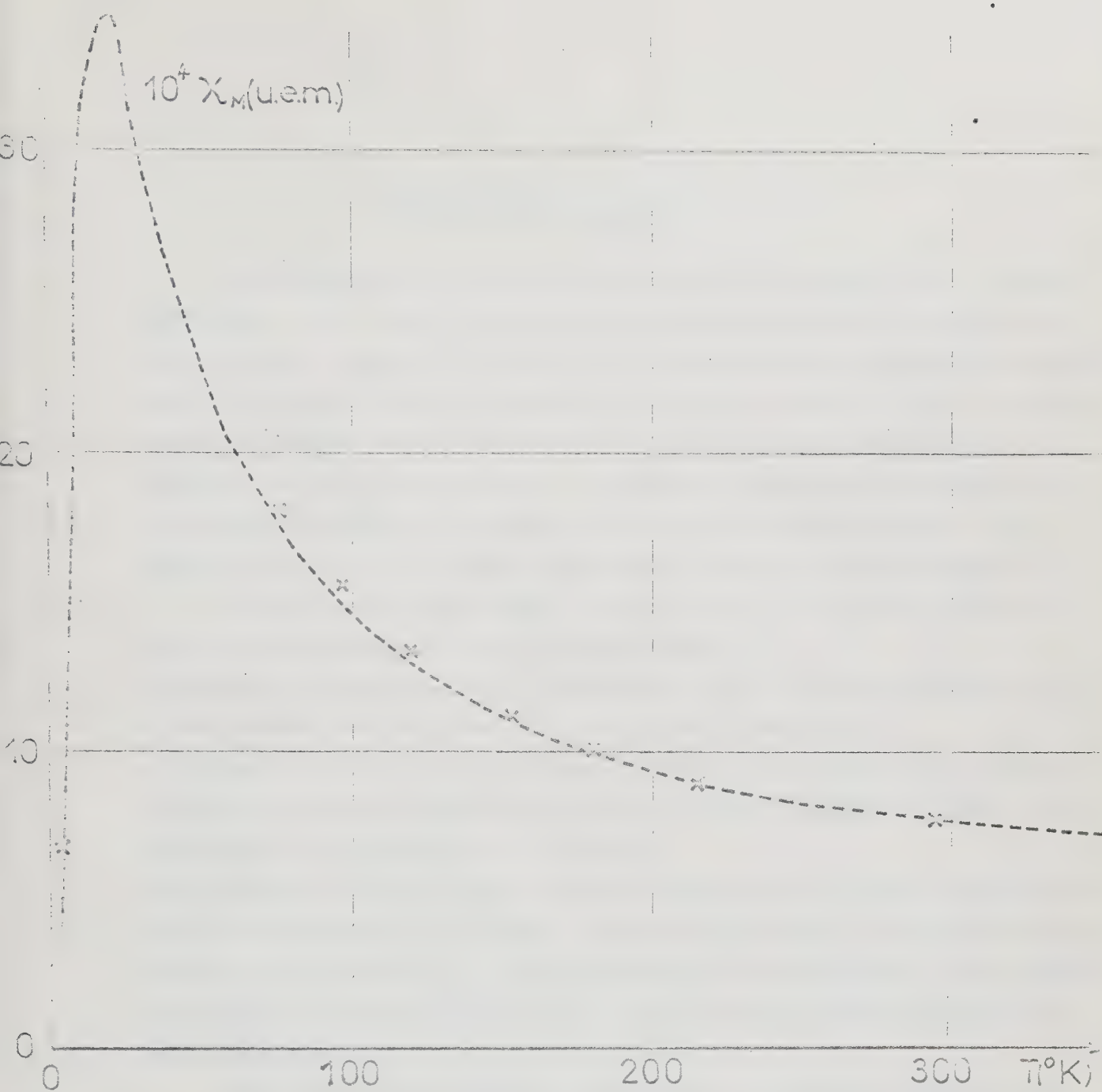


Fig.32- Interprétation du Paramagnétisme du composé
Méthyl-diéthylcyclohexylammonium(TCNQ)₂

----- Courbe calculée à partir de l'expression (2) avec
 $\alpha = 0,70$; $\frac{J}{k} = 30 \text{ K}$; $\chi_p = 6 \times 10^{-4} \text{ u.e m/mole}$

Points expérimentaux-x: composé brut de préparation
ou recristallisé dans l'acétonitrile.

C O N C L U S I O N

La formation d'anions radicaux fait intervenir une oxydo-réduction; elle peut avoir lieu entre deux espèces organiques (par exemple entre le TCNQ et la tétraméthylparaphénylènediamine) mais le nombre d'associations salines qui peuvent être obtenues de cette façon est très restreint. La méthode proposée par ACKER et coll. qui consiste à utiliser, comme agent réducteur, un iodure organique a permis d'étendre considérablement les possibilités de la synthèse chimique dans la série du TCNQ.

D'une manière générale, l'obtention d'un anion radical en solution est soumise à deux conditions:

- trouver un anion assez réducteur (iodure, ferrocyanure, etc..) pour donner un électron à la substance organique,
- disposer d'un solvant commun au corps organique et au sel qui joue le rôle de réducteur; cette dernière exigence impose pratiquement de prendre des iodures.

Le problème consiste donc à sélectionner des molécules suffisamment acceptrices d'électrons pour pouvoir être réduites par les iodures en solution. La stabilisation, par résonance par exemple de l'anion radical susceptible de se former joue également un rôle important.

Nous avons généralisé la méthode de ACKER à d'autres composés électrophiles ce qui nous a permis d'obtenir des produits nouveaux et d'enrichir ainsi la série des anions radicaux stables. Les domaines d'existence de ces espèces en solution ont été délimités en ayant recours à des méthodes électrochimiques fondées sur la polarographie en solvants non aqueux. Ainsi, nous avons pu mettre en évidence l'influence de l'acidité du milieu sur les équilibres d'oxydo-réduction auxquels participent les réactifs ce qui nous a permis de choisir les meilleures conditions expérimentales permettant de préparer des composés salins avec de hauts rendements.

.../...

Par contre l'aptitude à former des associations ternaires entre l'accepteur neutre, l'anion radical et le contre-ion , observée sur TCNQ apparaît être une propriété particulière de cette molécule due aux solubilités relatives des sels simples et des sels complexes. Cette situation favorable ne se rencontre qu'exceptionnellement et les autres réactifs électrophiles donnent naissance à une moins grande variété d'espèces cristallisables.

Le problème théorique de la conductivité dans un échantillon cristallin d'un composé appartenant à la catégorie des ions-radicaux organiques est extrêmement complexe et on doit se contenter actuellement de considérations qualitatives fondées sur un grand nombre d'observations expérimentales.

Les grandeurs électriques que nous avons déterminées sur des échantillons polycristallins sont bien reproductibles dans les conditions qui ont été précisées et elles peuvent, valablement, être comparées les unes aux autres, même si elles ne représentent pas, d'une manière absolue, le comportement intrinsèque des échantillons examinés.

Les études effectuées sur deux espèces monocristallines ont permis de mettre en évidence la forte anisotropie de conductivité de ces matériaux. En outre, il ne semble pas que les énergies d'activation mesurées sur le monocristal et sur le produit polycristallin soient différentes.

Nous avons rassemblé un grand nombre de données expérimentales concernant le comportement magnétique de ces composés au-dessus de 77 K.

Nous avons mis en évidence l'existence de transformations à l'état solide et montré qu'une même espèce chimique pouvait présenter des propriétés électriques et magnétiques tout à fait différentes en changeant simplement la nature du solvant de recristallisation.

Ces observations conduisent à penser que la connaissance des structures cristallines est fondamentale. A la lumière des données actuellement disponibles, on peut faire les remarques suivantes: les propriétés électroniques de ces composés semblent essentiellement déterminées par le mode d'empilement des molécules (en première approximation planes) d'anions radicaux et d'accepteurs neutres les plus grandes conductivités étant observées lorsque les colonnes ^{sont} formées d'éléments équidistants et uniformément chargés. Sans négliger l'influence de facteurs tels que sa polarisabilité, le contre-ion interviendrait surtout de manière indirecte dans la mesure où il perturberait la régularité de l'arrangement formé par la superposition des anions radicaux. La présence simultanée de l'espèce réduite et de l'accepteur neutre dans un même composé favorise généralement l'apparition de conductivités élevées, mais cette condition n'est pas indispensable pour rencontrer des propriétés exceptionnelles comme le montre l'exemple du sel simple phénazinium-N-méthylé-TCNQ.

Dans la quasi-totalité des cas le comportement magnétique de ces espèces est différent de celui que l'on peut attendre de radicaux libres stables. La plupart des sels simples présentent un paramagnétisme très faible qui résulte d'une dimérisation de deux anions radicaux voisins. On rencontre un phénomène similaire dans certains sels complexes ce qui se traduit par l'existence de plusieurs espacements différents entre les plans des molécules de TCNQ et le paramagnétisme est alors dû à l'existence d'états triplets.

Les sels complexes très conducteurs présentent un paramagnétisme dépendant peu de la température que KEPLER avait interprété comme un terme de PAULI.

La plupart des variations thermiques apparaissent comme la superposition de plusieurs contributions; une analyse complète du paramagnétisme nécessiterait un grand nombre de mesures à très basse température.

Nous avons pu néanmoins établir une relation entre la conductivité et la contribution paramagnétique indépendante de la

température ce qui confirmerait l'interprétation de KEPLER.

Les transformations thermiques laissent un certain nombre de problèmes non résolus; leur étude doit être poursuivie par radio-cristallographie ainsi que celle des espèces obtenues dans différentes conditions de cristallisation; malheureusement ces travaux sont compliqués par la faible symétrie des systèmes cristallins (mailles tricliniques) qui rend l'interprétation des diffractogrammes de poudres très difficile; il faut donc disposer de bons monocristaux pour la diffraction des rayons X.

La diffraction électronique qui se contente d'échantillons de très petites dimensions, peut, associée aux clichés de poudres, permettre la détermination des mailles élémentaires.

Les mesures magnétiques aux très basses températures et les études structurales nous paraissent essentielles pour poursuivre ce travail, mais d'autres techniques telles que la spectroscopie dans l'infra-rouge lointain peuvent être d'un apport précieux.

PARTIE EXPERIMENTALE

(relative aux Chapitres I et II).

A - PREPARATIONS SE RAPPORTANT AU CHAPITRE I (Tétracyanoquinodiméthane et dérivés; sels quaternaires)

I) TETRACYANOQUINODIMETHANE

Le mode opératoire utilisé est celui décrit par D.S. ACKER⁽²⁾.

1/ bi-(dicyanométhylène)-1,4 cyclohexane

100 g de cyclohexanedione-1,4 et 11 g de malononitrile sont fondus par chauffage au bain-marie; on ajoute une solution de 1 g de β alanine dans 200 cm³ d'eau; on continue à chauffer le mélange tout en agitant jusqu'à ce que des cristaux se forment, puis on laisse refroidir. Le produit recueilli est lavé à l'eau et à l'éther pour donner 180 g (97%) d'un produit blanc qui fond à 216-217°.

2/ tétracyanoquinodiméthane

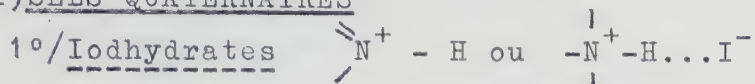
36 g de bi(dicyanométhylène)-1,4 cyclohexane provenant de la réaction précédente sont placés dans un réacteur de 1 l avec 600 cm³ d'acétonitrile et 57,6 g de brome. L'ensemble est refroidi à 10° sous agitation et sous courant d'azote. On introduit avec une ampoule à brome une solution de 57,6 cm³ de pyridine dans 90 cm³ d'acétonitrile (durée : 30 à 40 minutes) pendant tout le temps de l'opération la température ne doit pas s'élever au-dessus de 10°: en fait le brome se décolore progressivement et près de la fin de l'addition une coloration brune apparaît et c'est à ce moment que la température s'élève. Le mélange est ensuite agité 30 minutes à 0° puis on laisse revenir à température ambiante. On ajoute 900 cm³ d'eau et le solide est recueilli, lavé abondamment à l'eau, puis séché; le rendement en TCNQ brut est pratiquement quantitatif, le produit obtenu se présente sous forme d'une poudre jaune marron (elle ne doit pas être colorée en vert).

Il faut noter que les essais que nous avons effectués pour tenter d'isoler un dérivé bromé de la cyclohexanedione-1,4 au cours de la réaction ont échoué.

La purification de TCNQ brut est effectuée par recristallisation dans l'acétonitrile; c'est la partie la plus délicate de la synthèse. L'acétonitrile commercial est distillé sur P₂O₅ et traité sur tamis moléculaires 3 Å; On peut également utiliser de l'acétonitrile ayant servi à une opération de cristallisation précédente après distillation et passage sur tamis moléculaire. La

La solubilité de TCNQ à l'ébullition est voisine de 11 g par litre, le rendement de l'opération est environ 80 %, le produit ainsi obtenu se présente sous forme de paillettes brillantes jaune orangé fondant à 296°.

II) SELS QUATERNAIRES



Ils se font par action de la base sur l'acide iodhydrique 57% à froid dans l'alcool absolu (1,1 mole IH pour 1 mole de base); la précipitation du sel ne se produit généralement pas et il est nécessaire d'éliminer l'eau provenant de IH par addition de benzène et ébullition; les iodhydrates peuvent être recristallisés dans l'alcool absolu, mais ils sont très solubles.

Pour faire les sels simples, il est avantageux de remplacer I^- par ClO_4^- . En effet les perchlorates précipitent très bien et sont facilement recristallisés dans l'alcool absolu; ils sont préparés de la même façon que les iodhydrates par action de HClO_4 65 % à froid, sur les bases dans l'alcool absolu.

Points de fusion mesurés au banc de Kofler de certaines espèces isolées:

Base	Anion	P.F. (Kofler)
Triéthylamine	I^-	178-80
Diethylcyclohexylamine	I^-	> 260
	ClO_4^-	152
Quinoléine	I^-	148-50
	ClO_4^-	130-2
Méthyl-2 quinoléine	I^-	198-200
Méthyl-1 benzimidazole	ClO_4^-	125-6
Diméthyl-1,2 benzimidazole	I^-	> 260
	ClO_4^-	189

Points de fusion de quelques sels quaternaires



.../...

Ils sont obtenus par l'action de l'iodure d'alcoyle correspondant en excès d'environ 20% sur la base par chauffage à reflux dans un solvant convenable ou à sec en tube scellé.

Les conditions de préparation souvent proches de celles décrites par KORAL⁽²⁴⁾ sont rassemblées dans le tableau suivant; la recristallisation de ces sels est effectuée dans l'alcool absolu.

Il a été utilisé exceptionnellement des sels dans lesquels l'anion est autre que I^- , en particulier pour des questions de solubilité: la préparation du méthylsulfate de phénazine est décrite par MELBY⁽⁹⁾, le sel de bi-(diméthyl-1,3 méthyl-2 benzimidazolium)-5,5' nous a été fourni par Melle J.SCHOENLEBER.⁽²⁵⁾

Base	Réactif	Temps de réaction	Solvant	P.F.(Kofler)
Diéthylcyclohexylamine	Me I	30'	Acétone	234 - 5
	Et I	1 h.	Cyclohexanone	-
Quinoléine	Me I	1 h.	Acétone	136 - 7
	Et I	2 h.	Alcool	160 - 1
Méthyl-2 quinoléine	Me I	2 h.	Acétone	190 - 1
	Et I	1 h.	Cyclohexanone	232 - 3
Benzo- 2,3 quinoléine	Me I	1 h.	tube scellé 100°	> 260
	Et I	1 h.	tube scellé 90°	"
Benzo-7,8 quinoléine	Me I	1 h.	tube scellé 100°	"
Ortho-phénantroline	Me I	30'	Acétone	221 - 3
	Et I	1 h.	Cyclohexanone	192 - 3
Benzothiazole	Me I	2 h.	Cyclohexanone	218 - 9
	Et I	10 h.	Cyclohexanone	141 - 2
Méthyl-2 Benzothiazole	Me I	2 h.	Alcool	229 - 30
	Et I	16 h.	Cyclohexanone	193 - 5
Méthyl-2 Benzosélénazole	Me I	2 h.	Alcool	-
Méthyl-2 8 naphthothiazole	Me I	2 h.	tube scellé 130°	204 - 5
Méthyl-1 Benzimidazole	Me I	1 h.	Acétone	198 - 9
	Et I	1 h.	Cyclohexanone	194 - 5
Diméthyl-1,2 Benzimidazole	Me I	2 h.	Acétone	> 260
	Et I	1 h.	Cyclohexanone	193 - 5

III) REDUCTION DE TCNQ.-FORMATION DES SELS SIMPLES ET DES SELS COMPLEXES-

1°) Préparation du bi-(dicyanométhyl)benzène. (H₂TCNQ)(²)

Parmi les différentes méthodes décrites par ACKER, nous avons retenu celle qui utilise l'acide mercapto acétique comme agent réducteur: 4,1 g de TCNQ, 8 g d'acide mercapto acétique et 100 cm³ de CH₃COOH pur sont chauffés à reflux 15 minutes sous atmosphère d'azote; le mélange réactionnel est dilué avec 10 cm³ d'eau, puis refroidi dans la glace: H₂TCNQ cristallise sous forme d'aiguilles blanches, il est lavé à l'eau et séché.

Rendement: 80.%, P.F.=243°

Il peut être recristallisé dans le méthanol.

2°) Préparation des sels complexes - Nos méthodes s'inspirent de celles décrites par L.R.MELBY⁽³⁾

Méthode A : On prépare séparément deux solutions contenant respectivement 4 mmoles (820 mg) de TCNQ dans 80 cm³ d'acétonitrile et 3 mmoles de l'iodure d'ammonium convenable dans le minimum de ce même solvant. Les deux solutions sont mélangées à chaud ce qui provoque l'apparition d'une coloration verte intense. Par refroidissement, il se forme de fines aiguilles qui sont recueillies et lavées avec un peu d'acétonitrile, puis à l'éther. On obtient ainsi le sel complexe recherché qui peut être recristallisé à l'atmosphère ambiante dans l'acétonitrile.

Méthode B : On prépare séparément trois solutions en dissolvant dans l'acétonitrile ou le tétrahydrofurane les réactifs suivants:

- + 3 mmoles (610 mg) de TCNQ dans 60 cm³ de solvant,
- 1 mmole (206 mg) de H₂TCNQ dans 40 cm³ de tétrahydrofurane ou 10 cm³ d'acétonitrile,
- 2 mmoles de l'amine convenable dans le minimum de solvant;

Les trois solutions sont mélangées à chaud et le sel complexe qui cristallise est isolé et peut être recristallisé dans les mêmes conditions que dans la méthode A.

Méthode C : Ce procédé est en fait, identique à celui que l'on utilise pour obtenir les sels simples. Il conduit aux associations complexes dans le cas des sels d'ammonium d'acidité moyenne.

Exemple: (cas du perchlorate de quinoléinium)

On prépare séparément par dissolution dans l'éthanol absolu porté à l'ébullition, deux solutions contenant respectivement 4 mmoles (840 mg) du sel de lithium de TCNQ dans 80 cm³ d'alcool et 4 mmoles de perchlorate de quinoléinium dans 30 cm³ du même solvant. La seconde solution est versée dans la première qui a été préalablement filtrée à chaud. Il se forme presque immédiatement de fines aiguilles que l'on recueille et lave à l'acétonitrile et à l'éther. On obtient ainsi 760 mg d'un produit dont le spectre d'absorption dans le visible est caractéristique d'un sel complexe. La solution mère refroidie à 10° laisse précipiter un solide légèrement teinté en vert (150 mg après lavage avec un peu d'alcool froid et séchage sous vide). Par recristallisation dans le méthanol on isole un produit blanc qui fond à 246°, identifiable au bi-(dicyanométhyl)-benzène H₂TCNQ.

Méthode E : On prépare séparément par dissolution dans l'acé-
tonitrile à chaud, deux solutions contenant respectivement
1 mM de sel simple, dans le minimum de solvant et 1 mMole de
TCNQ (204 mg) dans 20 cc de solvant, les deux solutions sont
mélangées à chaud, le sel complexe précipite au cours du re-
froidissement.

3°) Préparation des sels simples.

Lorsqu'il ne se produit pas de dismutation, on suit le mode
opératoire décrit par L.R.MELBY(9): on mélange à chaud deux so-
lutions alcooliques du sel de lithium de TCNQ (1 mmole/20cc) et
d'un sel quaternaire convenable; le produit précipite par refroi-
dissement: il est recueilli, lavé et recristallisé dans l'acé-
tonitrile; dans tous les cas l'absence de TCNQ libre est contrô-
lée par l'examen du spectre d'absorption dans le visible.

Mais il est parfois nécessaire de fixer le pH du milieu réac-
tionnel pour éviter la formation de sels complexes.

variante a: exemple de l'imidazole

On dissout à chaud, dans 100 cm³ d'éthanol absolu 4 mmoles
(840 mg) du sel de lithium de TCNQ et 8 mmoles (550 mg) d'imi-
dazole. Après filtration on introduit goutte à goutte en agitant
4 cm³ d'une solution obtenue en diluant dix fois à température
ambiante, de l'acide perchlorique à 65% par de l'éthanol absolu.
Dès le début de l'addition, il se forme un solide qui est recueilli
après refroidissement et lavé à l'éther: on obtient ainsi le sel
simple avec un rendement de 70%. Le produit peut être recristallisé
dans l'acétonitrile en présence de la base; si l'on omet de pren-
dre cette précaution, on obtient un produit contenant du TCNQ libre.

variante b: exemple du diméthyl-1,2 benzimidazole

On prépare une première solution contenant 4 mmoles (840 mg)
de sel de lithium de TCNQ et 4 mmoles (580 mg) de diméthyl-1,2
benzimidazole dans 100 cm³ d'éthanol absolu. On dissout d'autre
part 4 mmoles (980 mg) de perchlorate de diméthyl-1,2 benzimida-
zolium dans le minimum d'alcool absolu. Les deux solutions mélan-
gées à chaud laissent précipiter au cours du refroidissement un
solide cristallin qui est recueilli, lavé à l'alcool et à l'éther;
il s'agit du sel simple qui est obtenu avec un rendement de 78 %.

B - SERIE DU FLUORENE

I - Nitration de la fluorénone

La nitration de la fluorénone a été décrite pour la première fois
par SCHMIDT et BAUER(14). COURTOT(26) a synthétisé et étudié un
grand nombre de dérivés du fluorène parmi lesquels se trouvent
des nitrofluorénones.

Dinitro-2,7 fluorénone. Le mode opératoire est inspiré de SCHMIDT
et BAUER(14).

5 g. de fluorénone sont ajoutés lentement en agitant dans 150 cm³
d'acide nitrique fumant à température ambiante; après addition
le mélange est laissé 30 minutes, puis on ajoute 50 cm³ d'eau. Le
solide qui se sépare est recueilli, lavé à l'eau, séché. Il est

traité par 100 cm³ d'acide acétique à l'ébullition pour enlever les dérivés nitrés solubles qui se sont formés (sans doute tri-nitro-2,4,7). Le résidu solide est ensuite recristallisé dans le nitro-1 propane pour donner des aiguilles presque blanches fondant à 292° point de fusion identique à celui obtenu par COURTOT qui opérait par oxydation du dinitro-2,7 fluorène. Le rendement est de 70% par rapport à la fluorénone.

Tétranitro-2,4,5,7 fluorénone . Cette préparation a fait l'objet d'une mise au point récente (15).

Dans un réacteur de 2 l. muni d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant, on place 170 cm³ d'acide sulfurique concentré et 290 cm³ d'acide nitrique fumant; on chauffe à reflux (bain de sable ou mieux bain d'air) et on introduit goutte à goutte une solution de 16,2 g de fluorénone dans 185 cm³ d'acide sulfurique concentré (cette solution préparée par chauffage à 40-50° est très fortement colorée). On ajoute ensuite lentement un mélange de 210 cm³ d'acide nitrique fumant et 250 cm³ d'acide sulfurique concentré et on poursuit le chauffage 5 à 6 h.

Le mélange refroidi est dilué dans 5 l. d'eau: le précipité qui se forme est lavé plusieurs fois à l'eau, puis séché. Le rendement obtenu est voisin de 70 %, le produit fond à 250°C (Kofler)

Il peut être purifié par recristallisation dans l'acide acétique, mais nous avons effectué la condensation sur le produit brut, la purification par recristallisation du dérivé condensé étant beaucoup plus facile.

II-Condensation du malonodinitrile sur les polynitrofluorénones

Le mode opératoire est décrit par T.K.MUKHERJEE et L.A. LEVASSEUR (16) .0,1 mole de dérivé nitré et 2 g de malononitrile ($\approx$ 0,3 mole) sont placés dans 100 cm³ d'éthanol absolu porté à l'ébullition. On ajoute 2 gouttes de pipéridine (ou 50 mg de chlorure de zinc anhydre) et on agite la suspension pendant 15 à 20 minutes. L'aspect du solide change progressivement sans qu'il ne se dissolve.

Le précipité est recueilli, lavé avec un peu de méthanol et d'eau (dans le cas du chlorure de zinc) et recristallisé dans l'acétonitrile (le produit de condensation obtenu à partir de la trinitro-2,4,7 fluorénone, très soluble peut être recristallisé également dans l'acétate d'éthyle ou le trichloréthylène)

Les caractéristiques de ces composés sont déjà décrites par MUKHERJEE, nous indiquerons seulement leurs points de fusion

	9 - fluorénone	9-dicyanométhylène
2,7 dinitro	290 - 2	300
2,4,7 trinitro	167	266
2,4,5,7 tétranitro	253*	décomp. > 400°
* produit recristallisé		

III- Préparation d'associations salines

- Associations obtenues à partir de B. On prépare séparément deux solutions contenant respectivement 2 m.moles (820mg) de B dans 100 cm³ d'acétonitrile et 3 m.moles d'un iodure d'ammonium quaternaire dans le minimum d'acétonitrile. Les deux solutions sont mélangées à chaud; le précipité qui se sépare très rapidement est essoré, lavé à l'acétonitrile, puis séché.

Il peut être recristallisé dans l'acétonitrile (difficilement ou dans les nitro alcanes).

- Associations obtenues à partir de A. Le mode opératoire est identique au précédent, mais il convient d'opérer avec le minimum d'acétonitrile (15 cm³ pour 2 m.moles A); la précipitation se produit souvent au bout d'un temps assez long pouvant aller jusqu'à plusieurs jours. Les solides recueillis sont lavés avec une petite quantité d'acétonitrile froid et à l'éther. Ils sont ensuite recristallisés une ou plusieurs fois dans l'acétonitrile jusqu'à l'obtention d'un spectre caractéristique de l'association équimoléculaire.

- Le sel complexe obtenu avec le cation Diméthyl-1,2 benzimidazolium N-méthylé est obtenu en partant de 4 m.moles de A et 3 m.moles d'iodure de triméthyl-1,2,3 benzimidazolium.

C - SERIE DU DIBENZO PENTALENE

I- Préparation du bi-(dicyanométhylène)-5,10 dihydro-5,10 indéno [2,1a] indène: composé C

a) α -phénylcinnamonitrile: (20)

Un mélange de 212 g (2 moles) de benzaldéhyde, 234 g (2 moles) de cyanure de benzyle et 1300 cm³ d'alcool à 95% est placé dans un bécher de 2 l. Une solution de 14 g d'éthylate de sodium dans 100 cm³ d'alcool à 95% est ajoutée goutte à goutte sous agitation mécanique. Presque à la fin de l'addition, le mélange se trouble et s'échauffe, puis il devient pâteux, on continue l'agitation à la main si nécessaire. On refroidit le mélange réactionnel à 10° et le précipité est séparé par filtration, puis lavé avec un demi-litre d'eau distillée et une petite quantité ($\approx$ 100 cm³) d'alcool à 95%; il est séché dans un dessiccateur sous vide en présence d'H₂SO₄.

Rendement: 84 % F = 85-88°

Le produit est utilisé brut de préparation pour l'étape suivante

b) $\alpha\alpha'$ diphénylsuccinonitrile: (21)

Dans un réacteur de 5 l muni d'un condenseur et d'une ampoule à brome, on place 205 g du produit provenant de la réaction précédente, dans un mélange de 2250 cm³ de méthanol et 750 cm³ d'éther.

La dissolution du solide est lente dans le mélange au reflux; lorsqu'elle est complète, on ajoute rapidement par l'ampoule à brome une solution de 274 g (4 moles) de KCN dans 600 cm³ d'eau

préchauffée à 45° (on observe un léger trouble dû au cyanure)
Le chauffage est poursuivi pendant 1 heure, puis on ajoute rapidement une solution de 154 g d'acétate d'ammonium dans 250 cm^3 d'eau. On arrête le chauffage et laisse reposer 24 h.

Le précipité de couleur jaune pâle est filtré, lavé avec 2 parties de 300 m^3 d'eau à 60° pour éliminer les sels, puis avec 800 cm^3 de méthanol à 70%, enfin avec de l'éther pour faciliter le séchage.
Rendement: 95%; P.F. = $206-8^{\circ}\text{C}$.

Le produit ainsi obtenu est un mélange de deux stéréoisomères. Le dérivé méso pur peut être obtenu par recristallisation du produit brut dans l'acide acétique ($1\text{g}/30\text{ cm}^3$).
Rendement de la cristallisation: 79%; P.F. = $240-2^{\circ}\text{C}$.

Cependant, nous avons constaté que l'emploi d'un produit brut n'affectait pas les étapes ultérieures, nous avons donc évité la recristallisation qui nécessite la manipulation de volumes importants d'acide acétique.

c) passage à l'acide (^{22})

Celui-ci est préparé directement, sans isoler l'amide intermédiaire en s'inspirant de la méthode employée par J.A. MacRAE et A. LARWORTH.

40 g de dinitrile et 370 cm^3 d'acide sulfurique concentré sont placés dans une fiole cylindroconique de 1 l. la dissolution se fait par chauffage au bain-marie en agitant de temps en temps; après dissolution totale la solution est laissée 12 h. à température ambiante.

L'addition d'eau est ensuite effectuée avec précaution en agitant; l'échauffement produit est considérable. On arrête l'addition lorsque le précipité formé cesse de se dissoudre par agitation. La température est alors voisine de 100° . La fiole est alors placée au bain de sable et le mélange réactionnel est chauffé à $120-130^{\circ}\text{C}$ pendant 5 h. La solution refroidie est diluée, le précipité est filtré, lavé à l'eau, dissous dans de la soude normale afin d'éliminer les impuretés (la filtration de cette solution se fait très mal). L'acide est ensuite précipité par addition de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. Il se présente sous forme de grains très fins, généralement blancs. Il est à nouveau filtré, lavé à l'eau puis séché sous vide.

Rendement: 92 % ; F = 210°C environ
(mélange)

l'acide méso peut être obtenu par recristallisation dans les alcools ou l'acide acétique, mais cette opération est encore plus difficile que sur le dinitrile.

d) dibenzopentalène quinone (^{23}):

Nous avons utilisé le procédé de ROSER amélioré par A.C. COPE et S.W. FENTON.

40 g d'acide brut soigneusement séché sont ajoutés par petites portions sous agitation dans 90 cm^3 d'acide sulfurique RP. à 110° . L'acide se dissout en formant une solution brune, l'agitation est maintenue quelques minutes et le mélange réactionnel

est versé dans de la glace. La dione précipite. Elle est recueillie par filtration, lavée à l'eau, séchée et purifiée par recristallisation dans l'éthanol 95 %.

Il est d'abord avantageux de laver le produit avec quelques cm^3 de méthanol à chaud pour éliminer les impuretés colorées; le résidu est ensuite repris par 250 cm^3 d'alcool 95 %; la dione recristallisée sous forme d'aiguilles blanches.

Rendement: 31 % , P.F.=205°

On retrouve dans les résidus insolubles et dans les eaux mères de l'acide (dérivé erythro) n'ayant pas réagi: en effet la solubilité de ces acides est peu sensible aux variations de température ce qui rend d'ailleurs la purification du dérivé méso par cristallisation très difficile.

e) condensation du malononitrile sur la dione.

Le mode opératoire indiqué par LE GOFF⁽¹⁹⁾ donnant un mauvais rendement et ayant conduit à un mélange de produits, de nombreux essais ont été tentés pour améliorer les conditions de cette réaction: aucun d'entre eux ne s'est avéré satisfaisant.

Les conditions adoptées résultent finalement du mode opératoire de LE GOFF modifié:

6 g de dione, 6 g de malonodinitrile et 150 mg de Balarine sont bien mélangés au mortier, puis chauffés 4 à 5 h. à 130° en tube scellé, sous vide ou sous atmosphère inerte.

Le résidu solide est broyé, lavé avec environ 100 cm^3 de méthanol et dissous dans 500 cm^3 d'acétone en présence de noir animal; à la solution chaude filtrée, on ajoute du méthanol pour provoquer la cristallisation.

Résultat obtenu: 2,4 g (30%)

Aiguilles blanc jaunâtre

P.F.(microscope): >300°C.

la chromatographie sur plaque ne fait apparaître qu'une seule tache et le spectre infra-rouge ne présente plus de bande caractéristique du groupe carbonyle.

f) obtention de C: ⁽¹⁹⁾

A un mélange de 500 mg du produit obtenu précédemment et de 670 mg de N.bromosuccinimide dans 10 cm^3 d'acétonitrile sont ajoutés 320 mg de pyridine dans 5 cm^3 d'éther. (Il est inutile de refroidir).

On agite 72 h. à 25°. Le mélange réactionnel brunit progressivement. Au bout de ce temps 50 % du produit a été déshydrogéné: la poursuite de l'expérience pendant des temps plus longs n'améliore guère le rendement; le produit non déshydrogéné est extrait au chloroforme et il est ensuite recyclé.

Le résidu insoluble dans le chloroforme est recristallisé dans l'anisole.

P.F. = 334-336°, cristaux: paillettes brunes.

(caract.spectroscopiques indiquées dans le texte).

II) Préparation d'associations salines

- 1°/ A une solution de 100 mg de C dans 50 cc d'éther diméthyl-lique du diéthylène glycol obtenue à l'ébullition du solvant, on ajoute 150 mg d'iodométhylate d'acridine ou d'orthophénantrolène dissous dans un peu de diméthylformamide (2 moles de C pour 3 moles de sel quaternaire) un précipité se forme par refroidissement de la solution bleu foncé. Il est filtré puis recristallisé dans l'acétonitrile.
 - 2°/ Avec d'autres iodures, la coloration bleue, intense, se forme de la même façon au moment du mélange, mais il ne se produit pas de précipité; lors du refroidissement celui-ci est alors provoqué par évaporation du solvant sous vide à l'évaporateur rotatif ou par addition d'éther éthylique; le solide ainsi obtenu est recristallisé dans l'acétonitrile.
-

B I B L I O G R A P H I E

- (¹) F.GUTMANN et L.E.LYONS- Organic Semiconductors
John Wiley and Sons, New York (1967).
- (^{1 bis}) D.FOX, M.M.LABES et A.WEISSBERGER -(Editors)
Physics and Chemistry of the organic Solid State
articles de J.KOMMANDEUR -Tome II p.1
et O.H.Le BLANC Jr.-Tome III, p.133.
- (²) D.S.ACKER, R.J.HARDER, W.R.HERTLER, W.MAHLER, R.E.BENSON
et W.E.MOCHEL-
J.Am.Chem.Soc.82, 6408 (1960).
- (³) L.R.MELBY, R.J.HARDER, W.R.HERTLER, W.MAHLER, R.E.BENSON
et W.E.MOCHEL-
J.Am.Chem.Soc.84, 3374 (1962).
- (⁴) D.S.ACKER et D.C.BLOMSTROM-
U.S.Pat.3.162.641 (1964).
- (⁵) W.A.LITTLE- Phys.Rev.134 A, 1416 (1964).
- (⁶) M.W.HANNA and A.L.ASHBAUGH-
J.phys.Chem.68 , 811 (1964).
- (⁷) M.OHMASA, M.KINOSHITA, M.SANO and H.AKAMA.TU.
Bull.Soc.Chim.Japan 9 , 1998 (1968).
- (⁸) P.DUPUIS et J.NEEL-
Comptes-Rendus 265 C, 688 et 777 (1967)
- (⁹) L.R.MELBY- Can.J.Chem.43, 1448 (1965).
- (¹⁰) R.BUVET, P.DUPUIS et J.NEEL et J.PÉRICHON -
Bull.Soc.Chim.3991 (1969)
- (¹¹) J.DIECKMANN, W.R.HERTLER and R.E.BENSON-
J.Org.Chem.28, 2719 (1963)
- (¹²) S.CHATTERJEE -J.Chem.Soc.B, 1170 (1967)
- (¹³) T.K.MUKHERJEE- J.Phys.Chem.70, 3848 (1966)
Tetrahedron 24, 721 (1968)
- (¹⁴) SCHMIDT et BAUER- Ber.38, 3760 (1905).
- (¹⁵) Org.Synth.42, 95.
- (¹⁶) T.K.MUKHERJEE et L.A.LEVASSEUR-
J.Org.Chem.30, 644 (1965)

- (17) J.PÉRICHON - Communication personnelle
(travail non publié).
- (18) P.DUPUIS et J.NEEL-
Comptes-Rendus 268 C,557 (1969)
- (19) E.LE GOFF et R.B.LACOUNT-
J.Org.Chem.33,2529 (1968)
- (20) Org.Synt.29,83
- (21) Org.Synt.32,63
- (22) J.A.MacRAE et A.LAPWORTH-
J.Am.Chem.Soc.121,1711,(1922)
- (23) W.ROSER-Ann. 247 ,152 (1888)

A.C.COPE et S.W.FENTON-J.Am.Chem.Soc.73,1672 (1951)

S.F.TORF et N.V.KHROKOV-BORISOV-
Zhur.Obshch.Khim.28,2452 (1958)
- (24) M.KORAL,D.BONIS,A.J.FUSCO,P.DOUGHERTY,D.LEIFER,
J.E.LuVALLE- J.of Chem.Eng.Data 9,406 (1964)
- (25) J.SCHOENLEBER,P.LOCHON,J.NEEL-
Bull.Soc.Chim.1926 (1969)
- (26) C.COURTOT -Ann.Chim.14,5 (1930)
- (27) A.OTTENBERG,C.J.HOFFMAN et J.OSIECKI-
J.Chem.Phys.38,189 (1963)
- (28) H.INOKUCHI et H.AKAMATU-
Solid state physics 12,108 (1961)
- (29) J.P.FARGES,A.BRAU,D.VASILESCU,P.DUPUIS et J.NEEL-
Phys.Stat.Solidi 37,745 (1970)
- (30) V.K.La MER- Ind.Eng.Chem.44,1270 (1952)
- (31) R.CARTIER et D.PINDZOLA-
Ind.Eng.Chem.51,409 (1959)
- (32) H.E.BUCKLEY -Crystal Growth
John Wiley et Sons,New York (1951)

voir aussi la référence 1^{bis} ,tome I p.224.
- (33) R.B.AUST,G.A.SAMARA et M.G.DRICKAMER-
J.chem.phys.41,2003 (1964)
- (34) I.SHIRATONI,T.KAJAWARA,H.INOKUCHI et S.AKIMOTO-
Bull.Chem.Soc.Japan 42,366 (1969)

- (35) M.HEIDER - Thèse de 3è Cycle ,NANCY (1968)
- (36) L.T.YU- J.Phys.24,677 (1963).
- (37) P.DUPUIS et J.NEEL-
Comptes-Rendus 268 C,653 (1969).
- (38) I.F.SCHEGOLEV,I.V.BURANOV,A.V.ZVARYKINA,R.B.LUBOVSKY-
Zh.eksper.teor.Fiz.Pism.Redak.SSSR.8,353 (1968).
- (39) W.J.SIEMONS, E.E.BIERSTEDT et R.G.KEPLER-
J.chem.phys.42,3253 (1965)
- (40) W.SLOUGH- Trans.Far.Soc.61,408 (1965)
- (41) J.SILVERMAN,A.P.KRUKONI et N.F.YANONI-
Acta Cryst.23,1057 (1967)
- (42) R.E.LONG,R.A.SPARKS et K.N.TRUEBLOOD-
Acta Cryst.18,932 (1965)
- (43) R.M.WILLIAMS et S.C.WALLWORK-
Acta Cryst.B24,168
- (44) A.W.HANSON-
Acta Cryst.19,610 (1965)
- (45) A.W.HANSON-
Acta Cryst.B 24,768 (1968)
- (46) R.M.WILLIAMS et S.C.WALLWORK-
Acta Cryst.23,448 (1967)
- (47) C.J.FRITCHIE Jr. et P.ARTHUR-
Acta Cryst.20,892 (1966)
- (48) C.J.FRITCHIE Jr. et P.ARTHUR-
Acta Cryst.21,139 (1966)
- (49) P.GOLDSTEIN,K.SEFF et K.N.TRUEBLOOD-
Acta Cryst.B 24,778 (1968)
- (50) H.KOBAYASHI,Y.OHASHI,F.MARUMO et Y.SAITO-
Acta Cryst.B 26,459 (1970)
- (51) D.B.CHESNUST et P.ARTHUR-
J.chem.phys.36,2969 (1962)
- (52) O.H.LE BLANC Jr.-
J.chem.phys.42,4807 (1965)
- (53) N.F.MOTT-
Phil.Mag.6,287 (1961)
- (54) B.H.KLANDERMAN et D.C.HOESTEREY-
J.chem.phys.51,377 (1969)

- (⁵⁵) P.L.NORDIO, Z.G.SOOS et H.M.Mc CONNELL-
Annu.Rev.Phys.Chem.17,237 (1966)
- (⁵⁶) P.A.FEDDERS et J.KOMMANDEUR-
J.chem.phys.52,2014 (1970)
- (⁵⁷) R.G.KEPLER-
J.chem.phys.39,3528 (1963)
- (⁵⁸) K.SIRATORI et T.KONDOW-
J.phys.soc.Japan 27,301 (1969)
- (⁵⁹) D.B.CHESNUT et W.D.PHILIPS-
J.chem.phys.35,1002 (1961)
- (⁶⁰) M.T.JONES et D.B.CHESNUT-
J.chem.phys.38,1311 (1963)
- (⁶¹) M.T.JONES-
J.chem.phys.40,1837 (1964)
- (⁶²) H.M.Mc CONNELL et R.LYNDEN BELL-
J.chem.phys.36,2393 (1961)
- (⁶³) M.A.MARECHAL et H.M.McCONNELL-
J.chem.phys.43,497 (1965)
- (⁶⁴) H.GÖTZ- Ann.Phys.22,98 (1968)
- (⁶⁵) J.P.FAUCHER et H.ROBERT-
Comptes-Rendus,267,522 (1968)
- (⁶⁶) I.M.BROWN et M.T.JONES-
J.chem.phys.51,4687 (1969)
- (⁶⁷) J.C.BAILEY et D.B.CHESNUT-
J.chem.phys.51,5118 (1969)
- (⁶⁸) B.M.HOFFMAN et R.C.HUGHES-
J.chem.phys.52,4011 (1970)
- (⁶⁹) voir réf.(⁵⁵) ainsi que (^{1 bis}), Tome II, p.121.
- (⁷⁰) G.F.NEWELL et E.W.MONTROLL-
Rev.Mod.Phys.25,353 (1953)
- (⁷¹) R.M.LYNDEN BELL et H.M.McCONNELL-
J.chem.phys.37,794,(1962)
- (⁷²) Z.G.SOOS- J.chem.phys.43,1121 (1965)
- (⁷³) A.PACAULT, A.VAN KERCKHOVEN, J.HOARAU et J.JOUSSOT-DUBIEN-
J.chim .phys.49,470 (1952)

- (⁷⁴) A.PACAULT, J.DUCHENE et J.BAUDET-
Comptes-Rendus, Paris, 250, 3461 (1960)
- (⁷⁵) A.PACAULT - Revus Scientifique, Paris, 86, 38 (1948)
- (⁷⁶) P.DUPUIS, S.FLANDROIS et J.NEEL-
Comptes-Rendus, Paris 269, 1091 (1969)
- (⁷⁷) Z.G.SOOS et R.C.HUGUES-
J.chem.phys.46, 253 (1967)
- (⁷⁸) R.W.TSIEN, C.M.HUGGINS et O.H.LeBLANC Jr.-
J.chem.phys.45, 4370 (1967)
- (⁷⁹) D.B.CHESNUT -J.chem.phys.41, 472 (1964).
- (⁸⁰) Y.IIDA, M.KINOSHITA, M.SANO et M.AKAMATU-
Bull.chem.soc.Japan, 37, 428 (1964)
- (⁸¹) Y.IIDA, M.KINOSHITA, A.KAWAMORE et K.SUZUKI-
Bull.chem.soc.Japan, 37, 764 (1964)
- (⁸²) A.W.MERKL, R.C.HUGUES, L.J.BERLINER, et H.M.McCONNELL-
J.chem.phys.43, 953 (1965)
- (⁸³) Y.IIDA - Bull.chem.soc.Japan, 43, 578 (1970)
- (⁸⁴) J.J.ANDRE - Thèse de Doctorat-Strasbourg(1970).
-

NANCY, le 23.03.71

VU ET APPROUVE
et PERMIS D'IMPRIMER.

Le Président de l'Université
de NANCY I

J.R.HEELUY

Le Président de
l'U.E.R. - P.C.B.,

F.STEPHAN

